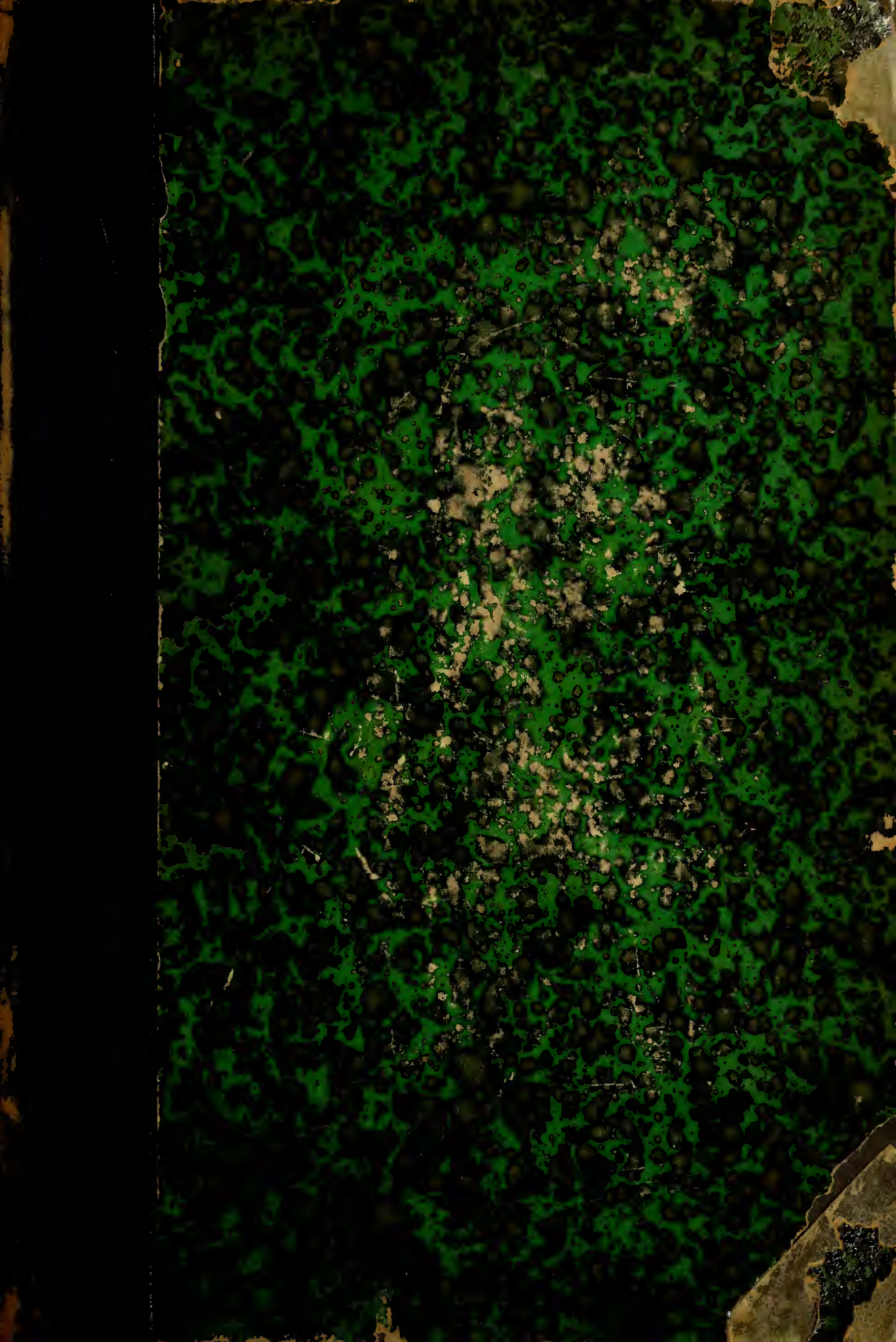
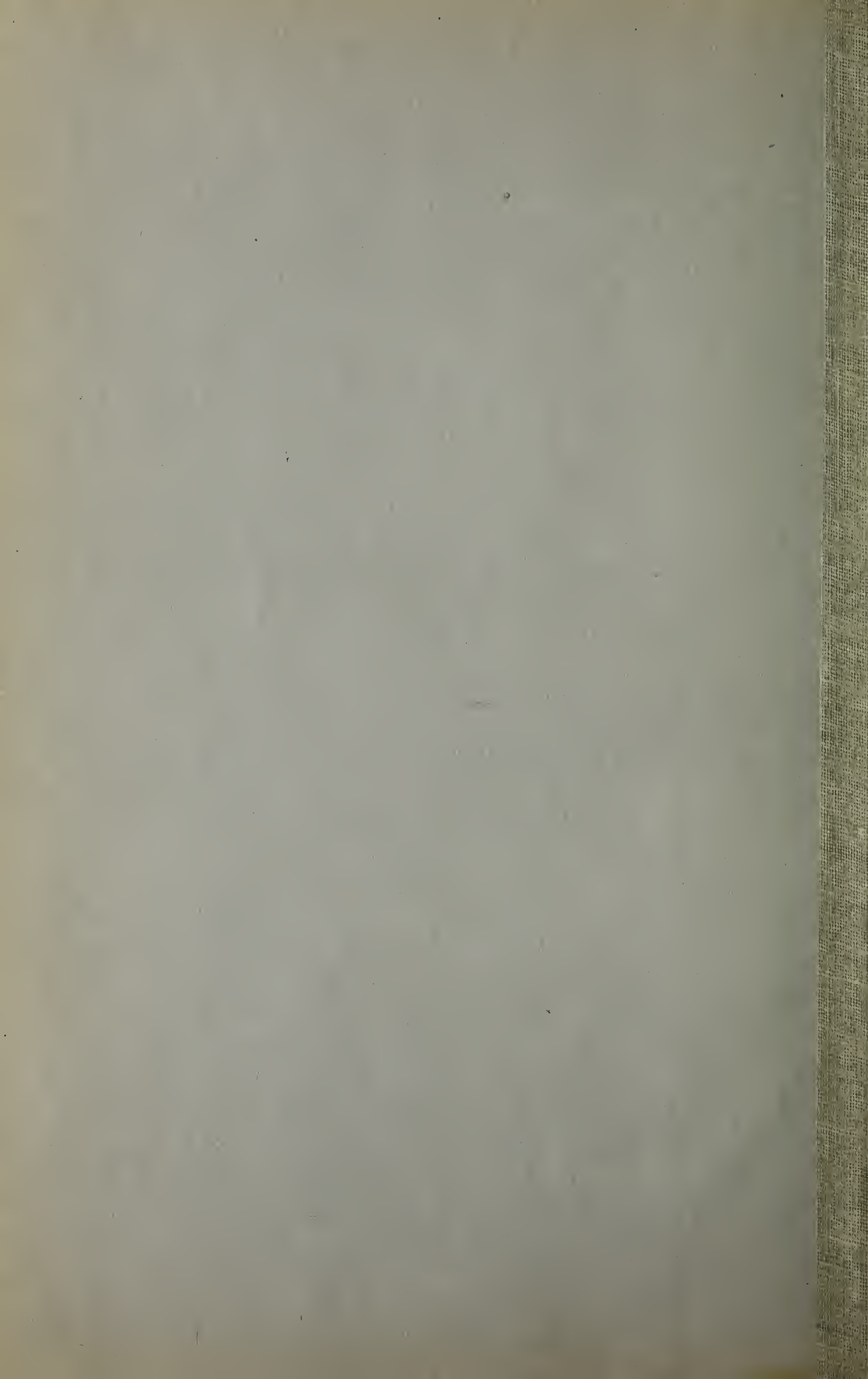










Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Hannover, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Mülheim a. R., F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, G. Lunge-Zürich, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Breslau, K. Seubert-Hannover, R. F. Weinland-Würzburg, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Hundertzwanzigster Band.

Mit 58 Figuren im Text und zwei Tafeln.

Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1922.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 14. Dezember 1921.

Heft 2.

Ausgegeben am 30. Dezember 1921.

Heft 3.

Ausgegeben am 31. Januar 1922.

Heft 4.

Ausgegeben am 10. März 1922.

Germanium.[1]

I. Vorkommen; Herstellung aus germaniumhaltigem Zinkoxyd Nichtvorkommen im Samarskit.

Von L. M. Dennis und Jacob Papish.[2]

Geschichtliches.

Im Jahre 1871 sagte Mendelejew die Existenz eines Elementes voraus, dem er den Namen Ekasilicium gab. Im Jahre 1885 wurde auf „Himmelsfürst Fundgrube" in der Nähe von Freiberg in Sachsen ein neues Mineral entdeckt, das Weisbach[3]) Argyrodit nannte.

Richter führte eine vorläufige Prüfung dieses Minerals aus und fand, daß seine wesentlichen Bestandteile Silber und Schwefel wären. Clemens Winkler machte sodann eine sorgfältige Analyse dieser Verbindung und stellte fest, daß sie 73 bis 75 % Silber, 17 bis 18 % Schwefel sowie kleinere Mengen von Quecksilber, Eisen und Arsen enthielt. Die Summe dieser Bestandteile belief sich jedoch nur auf 93 bis 94 % des Gewichtes der angewandten Probe und ein sorgfältiges Suchen nach der Ursache des Fehlbetrages führte Winkler zu der Entdeckung eines neuen Elementes, dem er den Namen Germanium gab.[4])

Er nahm zuerst an, dies neue Element wäre ein Analogon des Antimons und würde seinen Platz im periodischen System zwischen Antimon und Wismut finden, aber v. Richter, Mendelejew und Lothar Meyer wiesen bereits 1886 in Briefen an Winkler darauf hin, daß das neue Element sehr wahrscheinlich mit dem Ekasilicium identisch wäre, dessen Eigenschaften Mendelejew 15 Jahre früher vorausgesagt hatte, und diese Ansicht wurde bestätigt durch

[1]) Diese Arbeit ist ein Teil einer der „Faculty of the Graduate School of Cornell University" von Jacob Papish eingereichten „Thesis" zur Erlangung des Grades eines Doktors der Philosophie.

[2]) Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[3]) *Neues Jahrb. f. Mineralogie*, 2 (1886), 67.

[4]) *Ber. chem. Ges.* 19 (1886), 210.

Winklers spätere, sorgfältige Experimentaluntersuchung über das Element und seine Verbindungen.[1])

Unter der Leitung von Winkler wurde eine große Menge des argyrodithaltigen Erzes auf Germanium chemisch verarbeitet, aber es zeigte sich, daß das Material im Mittel nicht mehr als 0,03 % des Elementes enthielt. Die Menge Germanium, die er gewann, betrug etwa 150 g.

Vorkommen.

A. In sulphidischen Materialien.

In Argyrodit. Das Mineral Argyrodit ist recht selten, und seit Winklers Untersuchung im Jahre 1885 ist davon im Freiberger Bezirk keine erhebliche Menge gefunden worden. Es ist ein Sulfid von Silber und Germanium und entspricht in der Zusammensetzung der Formel $4 Ag_2S \cdot GeS_2$ mit einem Germaniumgehalt von etwa 7 %. Im Jahre 1893 berichtete Penfield[2]) über die Entdeckung von Argyrodit in Bolivien und gleichzeitig stellte er fest, daß nur sehr wenig über die Örtlichkeit und die Art des Vorkommens dieses Minerals bekannt wäre.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß zwei Mineralarten, die in Freiberg 1817 und 1821 gefunden waren, einerseits von Kolbeck[3]), andererseits von Frenzel[4]) als Varietäten von Argyrodit erkannt wurden.

In Canfieldit. Dies Mineral, das zuerst 1894 von Penfield[5]) beschrieben wurde, ist in Wirklichkeit ein zinnhaltiger Argyrodit. Es wurde entdeckt in La Paz, Bolivien, und nach seiner Analyse entspricht es der Formel $4 Ag_2S \cdot (Ge \cdot Sn)S_2$, wobei das Germanium das Zinn isomorph vertritt. Der Germaniumgehalt des betreffenden Minerals wurde von Penfield zu 1,8 % angegeben, während der Zinngehalt ungefähr 7 % betrug.

Ein zinnhaltiger Argyrodit mit fast 5 % Germanium wurde 1898 von Prior und Spencer[6]) beschrieben. Die Probe, die sie bearbeiteten, kam von Aullagas, Bolivien. Diese Forscher untersuchten auch eine Probe des sogenannten Brogniardits von der-

[1]) *Journ. prakt. Chem.* (2) **34** (1886), 177; **36** (1887), 177.

[2]) *Amer. Journ. Sci.* (3) **47** (1893), 107.

[3]) *Zentralbl. f. Min. u. Geol.* **1908**, 331.

[4]) *Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen*, **1900**, 61; *Chem. Zentralbl.* **1901**, I, 590.

[5]) *Amer. Journ. Sci.* (3) **47** (1894), 451.

[6]) *Miner. Mag.* **12** (1898) 5.

selben Fundstätte und fanden, daß es nichts anderes wäre als eine Art zinnhaltiger Argyrodit.

In Frankeit. Stelzner[1]) schlug den Namen Frankeit für ein Bolivianisches Mineral vor, dessen Zusammensetzung nach Winkler[2]) der Formel $5\,PbS \cdot 2\,SnS_2 \cdot Sb_2S_3$ entspricht. Er fand, daß es nur 0,1 % Germanium enthielt. Chroustschow[3]) berichtete gleichfalls, daß er Spuren von Germanium in Frankeit gefunden habe.

In Blenden. Urbain[4]) machte eine spektroskopische Untersuchung von 64 Proben von Blenden und fand, daß 38 davon Germanium enthielten. Fünf davon enthielten das Element in solcher Menge, daß alle Spektrallinien sich zeigten. Diese fünf reichsten Proben stammten von Webb City, Missouri, Stolberg bei Aachen, Europäischer Türkei (1909), Raibl, Österreich[5]) und Mexiko. In Verbindung mit Blondell und Obiedoff verarbeitete Urbain[6]) mexikanische Blenden auf Germanium und erhielt 5 g Germanium aus etwa 550 kg des Minerales.

Hillebrand und Scherrer[7]) unterwarfen verschiedene Zinkerze der spektroskopischen Prüfung und berichteten über die Gegenwart von Germanium in Sulfiden von Missouri und Idaho.

Buchanan[8]) fand Germanium in Zinkoxyd, das aus Spelter (Rohzinkrückständen) hergestellt war. Er nahm an, daß dies Material entweder aus einem Wisconsin- oder aus einem Missourierz oder aus einem Gemisch beider hergestellt war, und daß das Germanium in dem Endprodukt während der metallurgischen Behandlung des Erzes stark angereichert war. Die Menge des Germaniums, berechnet als Germaniumdioxyd, im ursprünglichen Erz berechnete er zu etwa 0,01 %.

B. In Mineralien mit Titan, Zirkon und Niob.

Bei seiner Voraussage der Existenz von Ekasilicium sprach Mendelejew[9]) die Ansicht aus, daß dies Element zu suchen sein

---

[1]) *Neues Jahrb. Min.* **11** (1893), 114.

[2]) Ebenda **11**, 119.

[3]) *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **1892**, 130.

[4]) *Compt. Rend.* **149** (1909), 602.

[5]) Urbain bezeichnet als Quelle dieser Probe „Raibl, Corinthie"; es muß heißen „Carinthie" (Kärnten).

[6]) *Compt. Rend.* **150** (1910), 1758.

[7]) *J. Ind. and Eng. Chem.* **8** (1916), 225.

[8]) Ebenda **8** (1916) 585; **9** (1917), 661.

[9]) *Ann. d. Chem.*, Suppl. **8** (1872), 200.

würde in komplexen Mineralien mit Zirkon, Titan und Niob. Die spätere Entdeckung des Germaniums und die überraschende Übereinstimmung seiner Eigenschaften mit den für Ekasilicium vorausgesagten regte zur Suche nach diesem Element in Mineralien von dem angegebenen Charakter an.

In Fergusonit. Krüss und Nilson[1]) prüften die Fluoridrückstände von Fergusonit, konnten aber Germanium darin nicht finden. Chroustschow[2]) andererseits berichtete, daß er in diesem Mineral Spuren von Germanium gefunden hätte.

In Euxenit. 1888 kündigte Krüss[3]) die Entdeckung von Germanium im Euxenit an. Er vermutete, daß das Germanium in diesem Mineral einen Teil des vierwertigen Titans ersetze, und aus diesem Grunde nahm er die Suche nach Germanium in anderen titanhaltigen Mineralien, wie Rutil, Yttrotitanit und Wöhlerit auf. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind niemals veröffentlicht worden, und es ist demnach berechtigt, anzunehmen, daß Krüss in diesen Mineralien Germanium nicht gefunden hat.

Lincio[4]) prüfte den Euxenit nochmals, fand aber auch nicht eine Spur von Germanium darin. Er analysierte auch zwei von Krüss zurückgelassene Proben, die als „Germaniumoxyd“ und „Germaniumsulfid“ aus Euxenitrückständen bezeichnet waren, und fand, daß die erste aus Tantal- und Niobsäure, die zweite aus Tantal- und Niobsäure nebst Schwefel bestand. In beiden Proben war keine Spur von Germanium zu finden. Hieraus darf man wohl schließen, daß Euxenit nicht als ein germaniumhaltiges Mineral zu betrachten ist.

In Samarskit. Chroutschow[5]) gibt an, daß er in amerikanischem Samarskit 1,5% Germanium gefunden habe. Seine Angabe wurde in mineralogischen und chemischen Zeitschriften veröffentlicht und aus diesen fand sie ihren Weg in die chemischen Hand- und Lehrbücher. Die Richtigkeit dieser Angabe wurde später von Lincio[6]) bezweifelt und die Ergebnisse in unserem Laboratorium[7]) bestätigen Lincios Ansicht.

---

[1]) *Ber. chem Ges.* **20** (1887), 1696.

[2]) Loc. cit.

[3]) *Ber. chem. Ges.* 21 (1888), 131.

[4]) *Zentralbl. f. Min.* **1904**, 142.

[5]) Loc. cit.

[6]) Loc. cit.

[7]) s. S. 21.

C. In der Sonne.

In einer vorläufigen Tabelle von 36 in der Sonne vorhandenen Elementen stellte ROWLAND[1]) das Germanium an die 30. Stelle im Hinblick auf die Intensität der Spektrallinien und an die 33. Stelle in bezug auf die Zahl der Linien.

D. In Mineralwässern.

BARDET[2]) prüfte verschiedene Mineralwässer spektroskopisch und fand, daß in einigen von ihnen Germanium vorhanden war. Es gelang ihm, 60 mg Germaniumdioxyd aus etwa 100 kg der Rückstände (vorwiegend Calciumcarbonat) zu gewinnen, die man bei der Herstellung der Vichysalze aus den natürlichen Wässern erhält. Diese Menge Germaniumdioxyd entspricht 250000 l des ursprünglichen Vichywassers, und es sind demnach in 1 l Wasser 0,00024 mg Germaniumdioxyd enthalten.

E. In Zinkcarbonaterzen.

HILLEBRAND und SCHERRER[3]) beobachteten, daß einige Zinkcarbonaterze von Colorado, Nevada und Utha spektroskopische Spuren von Germanium enthalten.

F. In Meerespflanzen.

Bei der spektrographischen Untersuchung der Aschen von Meerespflanzen entdeckte CORNEC[4]) geringe Spuren von Germanium in den Aschen von Laminariaarten.

Versuche.

A. Material.

Argyrodit und Canfieldit, die zurzeit die einzigen bekannten Materialien sind, die Germanium als wesentlichen Bestandteil enthalten, sind zu selten, um als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieses Elementes dienen zu können. Die Gewinnung von Germanium aus Mineralwässern, welche von BARDET sehr empfohlen wurde, ist zurzeit durchaus unzweckmäßig, weil 1 kg des Rückstandes nur 0,6 mg Germaniumoxyd enthält. Die Herstellung des Germaniums

---

[1]) JOHN HOPKINS Univ. Circular, Nr. 85. — *Amer. Journ. Sci.* **41** (1891), 243.

[2]) *Compt. Rend.* **158** (1914), 1278.

[3]) Loc. cit.

[4]) *Compt. Rend.* **168** (1919), 513.

unmittelbar aus Blenden auf dem von URBAIN eingeschlagenen Wege ist eine sehr kostspielige und zeitraubende Arbeit. Die meistversprechende Quelle für das Element ist gegenwärtig das Konzentrat gewisser Rückstände, die man beim Verschmelzen amerikanischer Zinkerze erhält. BUCHANAN[1]) berichtete, daß ein solcher Rückstand die erhebliche Menge von 0,25 % Germaniumdioxyd enthielt. Ein großer Vorrat dieses sehr wertvollen Materials wurde dem „Department of Chemistry of Cornell University" von der „New Jersey Zinc Company" angeboten, und die vorliegende Untersuchung sowie einige weitere aus diesem Laboratorium, die später folgen sollen, wären nicht durchführbar gewesen ohne die freigebige Mitarbeit dieser Gesellschaft. Über den Ursprung dieses Materials gibt Herr W. M. KELSEY, Superintendent des Palmerton-Werkes der New Jersey Zink Co. (in einem Brief vom 3. September 1919 an L. M. DENNIS) an, daß es erhalten war „durch Feuerkonzentration gewisser Rückstände, die bei dem gewöhnlichen Verfahren des Verschmelzens auf Zink entstehen. Das ursprüngliche Erz war ein Gemisch von hochgradigen Sulfiden der Wisconsin- und Missourilagerstätten, ungefähr in dem Verhältnis von zwei Teilen des Wisconsinerzes und einem Teil Missourierz."

B. Herstellung des Germaniums.

Keine der von WINKLER für die Bereitung des Germaniums aus Argyrodit benutzten Verfahren ist geeignet, um dies Element aus dem germaniumhaltigen Zinkoxyd abzuscheiden, weil die Vereinigung der Elemente in diesem letzten Material ganz anders ist als im Argyrodit. Zinkoxyd ist natürlich in ganz vorwiegender Menge vorhanden und ferner enthalten die Konzentrate beträchtliche Mengen von Blei, Arsen und Kadmium, sowie auch Spuren anderer Elemente, unter denen Indium, Zinn und Antimon auftreten.

Über sehr verschiedene mögliche Trennungsverfahren wurden vorläufige Versuche ausgeführt; da aber keines von diesen zufriedenstellende Ergebnisse hatte, so sollen sie hier nicht beschrieben werden. Das Verfahren, das wir schließlich verwendeten, beruht auf der Flüchtigkeit von Germaniumtetrachlorid und ist eine Erweiterung der von BUCHANAN[1]) beschriebenen Methode. Der wesentliche Teil dieses Verfahrens besteht in der Behandlung des rohen

---

[1]) *J. Ind. and Eng. Chem.* 8 (1916), 585.

Zinkoxydes mit Salzsäure und der darauf folgenden Destillation des Germaniumtetrachlorides in einem Chlorstrome. Das Chlor führt das Arsen in die fünfwertige Form über, wodurch die Destillation des Arsentrichlorides mit dem Germaniumtetrachlorid verhindert wird.

Bei den ersten Versuchen über dies Verfahren wurden je 250 bis 1000 g rohen Zinkoxyds mit Salzsäure behandelt, dann leitete man Chlorgas durch den Apparat und erhitzte das Gemisch, um die Destillation des Germaniumtetrachlorides zu bewirken. Hierbei bekam man ein im wesentlichen von Arsen freies Produkt; aber die Notwendigkeit, große Mengen von Chlorgas lange durch den Apparat zu leiten, machte das Verfahren für die Herstellung von Germanium in großem Maßstabe aus mehreren hundert Pfund des Rohmateriales ungeeignet. Browning und Scott[1]) haben das Chlor durch Kaliumpermanganat, Mangandioxyd, Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat ersetzt. Sie verwandten dies Verfahren für die Auffindung des Germaniums in sehr kleinen Proben, die weniger als ein Gramm As_2O_3 oder As_2O_5 und nicht mehr als 5 mg Germanium enthielten. Aber selbst dann fanden sie, daß bei Verwendung von 0,3 g bis 0,5 g As_2O_3 im Destillat etwas Arsen sich zeigte. Um die Bildung von Arsentrichlorid und sein Auftreten im Destillat zu vermeiden, ist es augenscheinlich wesentlich, die Konzentration des Chlors während der ganzen Destillation hochzuhalten. Fresenius[2]) gibt an, daß bei der Destillation eines Gemisches von Natriumarsenat und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure geringe Mengen von Arsen verflüchtigt werden. Bei dem Versuch, Arsenverunreinigungen aus Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, bemerkte Mayrhofer[3]), daß selbst dann, wenn die Säure zuerst mit Chlor behandelt wurde oder wenn man Braunstein zufügte und dann destillierte, stets geringe Mengen Arsen im Destillate zu finden waren. Hehner[4]) destillierte Arsensäure mit starker Salzsäure und erhielt verhältnismäßig große Mengen von Arsen in verschiedenen Teilen des Destillates. Er gibt an, daß „ein ähnliches Resultat erhalten wurde, wenn man vor dem Beginn der Destillation Kaliumpermanganat zusetzt, oder mit anderen Worten, wenn die Destillation in Gegenwart von Chlor begonnen wurde“.

---

[1]) *Amer. Journ. Sci.* (4) **44** (1917), 313; **46** (1918), 663.

[2]) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **1** (1862), 447.

[3]) *Lieb. Ann.* **158** (1872), 326.

[4]) *Analyst.* **27** (1902), 268.

Bei einer Untersuchung über die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Arsenpentoxyd in Gegenwart von Salzsäure studierten Usher und Travers[1]) die Reaktion zwischen Arsenpentoxyd und Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr. Sie schlossen, daß die Reaktion durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$As_2O_5 + 10\,HCl \rightleftharpoons 2\,AsCl_3 + 2\,Cl_2 + 5\,H_2O\,.$$

Das Gleichgewicht verschiebt sich sehr schnell nach rechts mit wachsender Konzentration des Chlorwasserstoffs.

Diese Beobachtungen über die Reduktion von Arsenpentoxyd durch konz. Chlorwasserstoffsäure und die Verflüchtigung von Arsentrichlorid bei der Destillation eines solchen Gemisches haben eine Stütze gefunden durch die Versuche, die in diesem Laboratorium bei der Ausführung der hier beschriebenen Untersuchung angestellt wurden. Wenn dem rohen Zinkoxyd Kaliumpermanganat zugesetzt, und dies dann mit einem Überschuß roher Salzsäure destilliert wurde, so ging Arsentrichlorid in das Destillat. Um die Konzentration des Chlors aufrechtzuhalten, wurde das Verfahren derart abgeändert, daß man während der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure eine Lösung von Kaliumpermanganat langsam in den Kolben einfließen ließ. Man fand, daß die Verdünnung der Säure bald derartig anstieg, daß das Germaniumtetrachlorid anstatt abzudestillieren, in dem Kolben hydrolysiert wurde. Um festzustellen, ob ein Gemisch von Natriumarsenat mit Natriumgermanat bei der Destillation mit überschüssiger konz. Chlorwasserstoffsäure Arsentrichlorid im Destillat liefern würde, wurde ein Gemisch der Oxyde von Arsen und Germanium mit einem geringen Überschuß von Natriumperoxyd geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Dann kühlte man ab, setzte einen Überschuß von Salzsäure zu und destillierte die Flüssigkeit. Das Destillat gab einen gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Gegenwart von Arsen angezeigt war. Bei einem anderen Versuch wurde Bleidioxyd an Stelle von Natriumperoxyd benutzt. Auch hier ging das Arsen in das Destillat. Diese Versuche zeigen eine Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, daß die hohe Konzentration des Chlors bei der Destillation aufrechterhalten werden muß, wenn die Verflüchtigung des Arsentrichlorides bei der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure vermieden werden soll.

---

[1]) *Journ. chem. Soc.* 87 (1905), 1370.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Trennung des Arsens von Germanium war es ferner notwendig festzustellen, ob nach dem Auflösen von Arsentrioxyd in Natriumhydroxyd, Sättigen mit Chlor und Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure bei der Destillation in einem Strom von Chlor Arsentrichlorid gebildet würde.

Dies wurde experimentell geprüft, indem man 5 g Arsentrioxyd in 20 ccm einer 30%igen Kaliumhydroxydlösung auflöste, diese Lösung mit Chlor sättigte und dann ohne Unterbrechung des Chlorstromes 190 ccm reine konz. Chlorwasserstoffsäure hinzufügte und destillierte. Eine Reitmair-Stutzerkugel wurde verwendet, um so weit wie möglich das mechanische Übergehen geringer Mengen der Flüssigkeit in das Destillat zu verhindern. Zwei Teile von je 40 ccm wurden erhalten; beide wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach Verlauf von 12 Stunden hatten sich einige wenige kleine gelbe Teilchen abgeschieden, die wie Schwefel aussahen. Sie wurden mit Hilfe eines Glasstabes entfernt und mit Salpetersäure behandelt, wobei man die Säure über einer kleinen Flamme erwärmte. Die Teilchen schmolzen und vereinigten sich, wobei sich eine Kugel von etwa 1 mm Durchmesser bildete. Beim Abkühlen verfestigte sich diese zu einer harten gelben Masse, die aller Wahrscheinlichkeit nach Schwefel war; sie wurde aber noch auf Arsen geprüft, indem man Ferrosulfat zur Reduktion der Salpetersäure zufügte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzte, das Gemisch zur Entfernung von Stickoxyden erwärmte und dann das Material der „modifizierten Gutzeitprobe“ unterwarf.[1]) Nach einer Dauer der Reaktion von 10 Minuten war keine Verfärbung des Kristalles von Silbernitrat erkennbar.

Um festzustellen, ob noch eine Spur von nicht gefälltem Arsen in den beiden Teilen des Destillates vorhanden wäre, das durch freigemachten Schwefel etwas milchig getrübt war, wurden sie vereinigt und in einen kleinen Destillationskolben gebracht, der mit einem Scheidetrichter versehen war. Mehrere Portionen Salpetersäure wurden nacheinander durch den Trichter zugesetzt und die Flüssigkeit dann gekocht, bis das Chlor fast völlig entfernt war. Nach Zusatz von weiterer Salpetersäure wurde die Flüssigkeit fast zur Trockne verdampft. Der Rest wurde dann nach Gutzeit in der beschriebenen Weise geprüft. Nach 15 Minuten zeigte sich eine sehr schwache gelbe Färbung des Silbernitratkristalles. Hieraus ergibt sich, daß unter den angegebenen Bedingungen nur eine Spur

[1]) Dennis u. Whittelsey: „Qualitative Analysis“, Revised Edition, S. 31.

von Arsentrichlorid übergegangen ist, oder daß eine geringe Menge der Lösung mechanisch übergerissen wurde.

Bei diesen Arbeiten ergaben Blindversuche das Fehlen von Arsen im Schwefelwasserstoff, und eine Prüfung der Gutzeitmethode unter Zusatz einer ganz geringen Menge Arsensulfid gab sofort stark positive Reaktion, indem der Silbernitratkristall sofort dunkel wurde und sich an den Ecken nach wenigen Augenblicken schwarz färbte.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über das Atomgewicht von Germanium erklärte MÜLLER[1]): „Die Destillation mit Chlor und Chlorwasserstoffsäure ist zwar ausreichend zur Entfernung von Kieselsäure und Zinn, kann aber nicht als Mittel zur Beseitigung der letzten Spuren von Arsen aus Germaniumverbindungen Verwendung finden. Vier aufeinanderfolgende Destillationen des Chlorides aus salzsaurer Lösung in einem Strom von Chlor konnten die letzten Mengen Arsen nicht entfernen. Eine sorgfältige Prüfung dieser Arbeit ließ keine experimentelle Stütze für diese Angabe auffinden. In der Tat bemerkt er bei der Beschreibung der Reinigung des Germaniums, daß die Fällung des wiederholt destillierten Germaniumtetrachlorides mit Schwefelwasserstoff ein „schneeweißes Germaniumsulfid" lieferte. Der Punkt ist von Wichtigkeit und die mögliche Gegenwart von Arsen im destillierten Germaniumtetrachlorid wird während der weiteren Untersuchung in diesem Laboratorium verfolgt werden. Da nur eine sehr schwache Spur Arsen im Destillat von As_2O_3 mit Salzsäure in einem Chlorstrom gefunden wurde, ist es wahrscheinlich, daß eine zweite Destillation des Germaniumchlorides in einem schnellen Chlorstrom ein arsenfreies Produkt geben wird.

Um die Notwendigkeit der Verwendung sehr großer Chlormengen zu vermeiden, die erforderlich wären, wenn man das germaniumhaltige Zinkoxyd unmittelbar mit Salzsäure im Chlorstrom zur Abtrennung des Germaniums destillierte, begannen wir damit, zuerst Germaniumchlorid und Arsentrichlorid aus dem rohen Zinkchlorid abzudestillieren, und so als ersten Schritt die Trennung des Germaniums von der großen Menge des Zinkoxydes im ursprünglichen Material zu bewirken.

Der Apparat.

Die Destillationsvorrichtung besteht aus einem 5-Liter-Pyrexrundkolben, der von einem Asbestkragen von 10 cm Höhe ge-

[1]) *Journ. Amer. Chem. Soc.* 43 (1921), 1085.

tragen wird; der Kragen ruht auf einer Eisenplatte und diese auf einem starken Dreifuß.[1])

Ein Gummistopfen mit zwei Bohrungen im Hals des Kolbens trägt ein gebogenes Glasrohr, das zu einem Liebigkühler führt, und durch die andere Bohrung des Stopfens ist ein kurzes Glasrohr gesteckt, durch das eine gewünschte Menge konz. Salzsäure durch Luftdruck aus einer graduierten Flasche in den Kolben hineingedrückt werden kann. Nachdem die Säure bei der Operation in den Kolben eingeführt ist, wird das Glasrohr durch einen massiven Glaspfropfen ersetzt. An das vordere Ende des Kühlers wird mit Hilfe eines kurzen Stückes Gummischlauch ein gebogenes Glasrohr angebracht. Dieses Rohr hat etwa 10 mm Durchmesser und reicht fast bis auf den Boden einer 4-Literflasche, die als Vorlage dient. Die Eisenplatte, auf der der Kragen ruht, wird mit einem großen Mekerbrenner erhitzt, und um Wärmeverluste zu vermeiden, umgibt man den Dreifuß mit Stücken von Asbestpappe. Die Dauer jeder Destillation wird weiterhin dadurch abgekürzt, daß man den oberen Teil des Kolbens mit einem Mantel aus Asbest umgibt. Dieser Mantel wird hergestellt, indem man zuerst den über den Kragen herausragenden Teil des Kolbens mit einer Schicht von feuchtem Filtrierpapier umgibt. Sodann werden einander überlappende Stücke von Asbestfilz, der in Wasser eingeweicht ist, auf das Papier gebracht und zu einer ebenen, ununterbrochenen Schicht angepreßt. Nasse Asbestmasse wird dann über das ganze Äußere des Mantels

---

[1]) Diese Vorrichtung zum Erhitzen von Glas- oder Porzellangefäßen, die ein Gemisch von Flüssigkeit und festen Stoffen enthalten, ist im Cornelllaboratorium seit mehreren Jahren im Gebrauch. Ein „Kragen“ wird aus Asbestpappe von $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll Dicke hergestellt, indem man einen Streifen der Pappe von der gewünschten Breite zuerst sorgfältig mit Wasser durchfeuchtet, dann zum Kreise biegt, die überlappenden Enden mit Eisen- oder Kupferdraht befestigt und schließlich trocknet. Die „Kragen“ können natürlich von jedem gewünschten Durchmesser hergestellt werden. Der Kragen wird auf eine Eisenplatte von etwa $^1/_8$ Zoll Dicke gestellt und diese ruht auf einem eisernen Dreifuß. — Wenn man den Kragen in eine verdünnte Lösung von Natriumsilicat eintaucht, so wird er nach dem Trocknen steif, und wenngleich er dadurch etwas brüchig wird, so wird seine Lebensdauer durch diese Behandlung doch verlängert. Ein Glaskolben oder eine Abdampfschale, die man auf solchen Kragen stellt, kommt mit der Gasflamme unter der Eisenplatte nicht in unmittelbare Berührung, und die bei der unmittelbaren Verwendung der Flamme auftretenden örtlichen Erhitzungen, die oft den Bruch des Gefäßes verursachen, werden so vermieden. Der Kragen ist besonders nützlich bei längerer Digestion eines Minerals mit Säuren.

breitet. Die Öffnung am oberen Ende des Mantels wird hinreichend weit gemacht, um die Entfernung der Kappe vom Kolben zu erlauben. Man läßt die Kappe auf dem Kolben trocknen, entfernt sie dann und taucht die untere Kante und den oberen Rand in eine Lösung von Natriumsilikat, um sie zu versteifen. Die Vorlage steht in einem Tontopf.

Destillation.

1 kg rohes Zinkoxyd wird in den Kolben gebracht, den man sodann auf dem Asbestkragen aufstellt; man setzt den Stopfen auf den Hals des Kolbens und stellt die Verbindung mit dem Kühler her. In die Vorlage bringt man so viel Wasser, daß gerade das Ende des Glasrohres eintaucht; den Tontopf, in dem die Vorlage steht, füllt man mit zerkleinertem Eis. Sodann drückt man in der beschriebenen Weise 2500 ccm käufliche konz. Salzsäure (sp. G. = 1,18) durch das Glasrohr in den Kolben, ersetzt das Rohr im Stopfen durch den massiven Glasstopfen und beginnt mit dem Erhitzen. Die Destillation wird fortgesetzt, bis sich 2000 ccm Destillat in der Vorlage gesammelt haben. Bei der Ausarbeitung dieses Verfahrens wurden weitere Teile abdestilliert, aber die spektroskopische Prüfung zeigte, daß sie kein Germanium enthielten. Die Destillation von 2000 ccm genügt also, um alles Germanium in diesem Material unter den beschriebenen Bedingungen zu erhalten. Nach der Destillation wird der Kühler vom Kolben abgenommen und sein inneres Rohr sowie das angesetzte Glasrohr werden in die Vorlage mit konz. Salzsäure abgespült. Das Material in der Vorlage ist nach Beendigung der Destillation eine trübe Flüssigkeit, die im wesentlichen aus Salzsäure besteht, in der Germanium und Arsen gelöst sind. Die Dauer der Destillation beträgt gewöhnlich 3 bis 5 Stunden. In unserem Laboratorium wurden die Destillationen gewöhnlich paarweise angesetzt und jeweilig waren 20 solcher Destillationen im Gange.

Die Fällung von Germanium u. Arsen mit Schwefelwasserstoff.

Das saure Destillat kann nun derartig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, daß alles vorhandene Arsen und Germanium niedergeschlagen wird, oder die Verhältnisse können so eingerichtet werden, daß die Fällung von Arsentrisulfid allein oder nur mit geringen Mengen von Germanium stattfindet. Das letzte Verfahren ist von Winkler[1]) benutzt worden und wird jetzt in diesem Labo-

[1]) *Journ. prakt. Chem.* **142** (1886), 194.

ratorium studiert. Das von uns bisher befolgte Verfahren bedingt die gleichzeitige Fällung der Sulfide von Germanium und Arsen.

Mehrere Destillate wurden in einem 15-Literkolben gesammelt, bis etwa 10 l der Lösung vorhanden waren. Da die Fällung des Germaniumdisulfides am vollständigsten erfolgt, wenn die Konzentration der Säure etwa 6 n ist, so wurde langsam so lange konz. Schwefelsäure hinzugefügt, bis dieser Säuregrad erreicht war. Die Säure floß ein durch einen Scheidetrichter, der in einer Öffnung eines doppelt durchbohrten Gummistopfens steckte, welcher in den Hals des Kolbens eingesetzt war. Die zweite Öffnung des Stopfens ist mit einem kurzen gebogenen Einleitungsrohr versehen, welches eintaucht in einen Liter von 6 n-Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist; sie dient dazu, um etwa beim Zusatz der Schwefelsäure sich verflüchtigendes Germaniumchlorid zurückzuhalten. Es wird nun gewaschener Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet, welcher zuerst gelbes Arsensulfid ausfällt. Sodann erscheint das weiße Germaniumdisulfid, und wenn die Flüssigkeit nicht bewegt wird, so scheidet sich das weiße Sulfid in einer deutlichen Schicht oberhalb des gelben Arsensulfides ab. Nach Beendigung der Fällung verschließt man die große Flasche und läßt sie 24 Stunden stehen. Der Inhalt der Flasche wird dann auf ein Filter gebracht und die Sulfide wäscht man durch Saugen mit 3-n-Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist.

Das Filtrat der Sulfide von Germanium und Arsen bringt man in eine große Flasche oder in einen großen, bedeckten Glaszylinder und läßt es 48 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit scheidet sich ein geringer Niederschlag der Sulfide ab. Man hebert die obenstehende Flüssigkeit ab und füllt das Gefäß mit dem Filtrat von der nächsten Fällung, das man wieder 48 Stunden stehen läßt. Wenn sich eine ziemlich große Menge der Sulfide angesammelt hat, bringt man sie auf ein Filter und wäscht wie vorher. Die auf diese Weise erhaltene Menge Germanium beträgt etwa 2 mg für jedes Liter Filtrat.

Von diesem Punkt an sind zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden. Nach dem ersten Verfahren wurden die feuchten Sulfide in 50%iger Natriumhydroxydlösung in der Hitze gelöst, wobei man mehrere Teile der Sulfide zu der Lösung brachte, bis eine kleine Menge ungelöst blieb; diese brachte man dann durch wenig konz. Natronlauge in Lösung und fügte etwa 8 g festes

Natriumhydroxyd hinzu, um die Lösung stark alkalisch zu machen, was die spätere Oxydation des Arsens erleichtert. Die Lösung wird dann in einen Pyrexkolben gebracht, der mit einem Gummistopfen versehen ist, welcher ein Ableitungsrohr, einen Scheidetrichter und ein Glasrohr trägt, das bis fast auf den Boden der Flasche reicht. Dies Rohr ist unten erweitert, um ein Verstopfen zu vermeiden. Man setzt den Kolben auf einen Asbestkragen und verbindet ihn mit Kühler und Vorlage, wie oben beschrieben. Dann leitet man gewaschenes Chlor durch die Flüssigkeit, um das Arsen in die fünfwertige Form überzuführen. Wenn der Inhalt des Kolbens mit Chlor gesättigt und der Apparat mit Gas gefüllt ist, vermindert man die Geschwindigkeit des Chlorstromes und läßt konz. Salzsäure einfließen durch den Scheidetrichter, bis die Säure im großen Überschuß vorhanden ist. Dann erhitzt man den Kolben und destilliert das Germaniumchlorid in einem langsamen Chlorstrome ab, wobei man die Destillation so lange fortsetzt, bis die Hälfte des Kolbeninhaltes übergegangen ist.

Der größere Teil des Germaniumtetrachlorides geht zwischen 90° und 100° über. Ist das Tetrachlorid in merklichen Mengen vorhanden, so erscheint es im inneren Rohr des Kühlers in öligen Tropfen. Anstatt das Germaniumchlorid als solches bei der Destillation zu sammeln, bringt man etwas Wasser in die Vorlage, um die Verbindung zu hydrolysieren. Das entstehende Germaniumhydroxyd hat eine reinweiße Farbe. Wenn sich öliges Tetrachlorid unter der Wasserschicht auf dem Boden der Vorlage während der Destillation sammelt, so ist das ein Zeichen dafür, daß die Konzentration der Salzsäure in der Vorlage so groß ist, daß die Hydrolyse des Germaniumtetrachlorides zurückgedrängt wird. In diesem Falle füllt man mehr Wasser in die Vorlage. Wenn die Hälfte der Flüssigkeit des Kolbens übergegangen ist, entfernt man die Vorlage und setzt eine neue Vorlage mit etwas Wasser an ihre Stelle. Dann bringt man durch den Scheidetrichter so viel konz. Salzsäure in den Kolben, wie der überdestillierten Flüssigkeit entspricht, und setzt die Destillation fort. Wenn die Hälfte der nunmehr im Kolben befindlichen Flüssigkeit überdestilliert ist, so ist gewöhnlich das meiste Germaniumtetrachlorid in das Destillat übergegangen, aber wir fanden, daß eine völlige Trennung dieses Elementes als Tetrachlorid nur durch viele Wiederholungen der Destillation zu erreichen ist.

Das hydratische Germaniumdioxyd wird nunmehr auf einer

kleinen Filterscheibe, die auf einer Wittschen Platte in einem großen Trichter liegt, gesammelt und zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit kleinen Mengen kaltem Wasser ausgewaschen. Man bringt den Filterinhalt in eine Abdampfschale und trocknet ihn im Luftbad bei 110°. Photographien des Bogenspektrums verschiedener Portionen dieses Materiales zeigten, daß das Germanium Spuren von Natrium, Calcium und Eisen enthielt. Teilfällungen der Lösung einer Probe des Dioxydes mit Schwefelwasserstoff ließen die Gegenwart von Arsen nicht erkennen. Das Filtrat und die Waschwässer des hydrolysierten Germaniumdioxydes werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 24 Stunden beiseite gesetzt. Das weiße Germaniumdisulfid wird auf einer Filterscheibe gesammelt und mit 3 n-Schwefelsäure ausgewaschen, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Den Niederschlag bringt man in eine Abdampfschale, befeuchtet ihn mit Salpetersäure (1 : 1), erhitzt, bis fast alle Salpetersäure entfernt ist, befeuchtet wieder mit konz. Salpetersäure, erhitzt und glüht ihn schließlich im Tiegel. Wenn eine ziemlich große Menge Germaniumdioxyd so aus dem Filtrat und den Waschwässern erhalten ist, so wird es abermals mit Chlor destilliert, um die Reinigung zu vervollständigen.

Um das Germaniumdioxyd von den oben erwähnten Verunreinigungen zu befreien, wird es in der Hitze in einem geringen Überschuß von Natriumhydroxyd aufgelöst; die Lösung behandelt man dann mit Chlor in der beschriebenen Weise, setzt Salzsäure zu, destilliert das Germaniumtetrachlorid im Chlorstrome ab und hydrolisiert wie vorher.

Dies hier beschriebene Verfahren zur Trennung des Germaniums vom Arsen gibt im Hinblick auf die Vollständigkeit der Germaniumgewinnung ganz zufriedenstellende Ergebnisse, es unterliegt aber den folgenden Einwänden:

Der Niederschlag der gemischten Oxyde enthält überwiegend Arsensulfid; man ist deswegen genötigt, große Mengen von Natriumhydroxyd, Chlor und Salzsäure zu verbrauchen, wodurch die Zeit der Behandlung mit Chlor sehr verlängert wird. Außerdem wird beim Zusatz von Salzsäure zu dem chlorierten Gemisch der Sulfide in Natriumhydroxyd ein Teil der Sulfide wiederum gefällt, und die Umwandlung des Germaniums in diesem Niederschlag in das flüchtige Germaniumtetrachlorid durch Salzsäure und Chlor erfolgt nur sehr langsam. Überdies verursacht eine große Menge Arsen im Niederschlag das Auftreten dieses Elementes im Destillat, selbst

wenn der Chlorstrom durch den Apparat während der Destillation nicht unterbrochen wird. Hierdurch wird eine zweite Fällung der Sulfide von Germanium und Arsen sowie nochmalige Destillation erforderlich, um das Germanium völlig von Arsen zu befreien.

Es ist offenbar, daß der größere Teil dieser Schwierigkeiten zu vermeiden wäre, wenn das Arsen von dem Germanium vor der Destillation mit Chlor getrennt werden könnte. Vorläufige Versuche zeigten, daß diese Trennung ausführbar war, indem man die trockenen Sulfide an der Luft röstete, und dies führte zur Entwicklung des zweitens Verfahrens für die Behandlung der gemischten Sulfide, dessen Ausführung folgendermaßen erfolgt:

Wenn die gemischten Sulfide von Germanium und Arsen geröstet werden sollen, so ist es natürlich wesentlich, daß das gefällte Sulfid vor dem Rösten frei von Chloriden gewaschen wird, um einen Verlust an Germanium durch Verflüchtigung von Germaniumtetrachlorid zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird die Waschung mit 3 n-Schwefelsäure fortgesetzt, bis die Sulfide völlig entfernt sind. Das Fehlen von Chloriden im Waschwasser wird so festgestellt, daß man Kadmiumnitrat zu einem Teil der Flüssigkeit zusetzt, um Schwefelwasserstoff auszufällen, dann den Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat mit Silbernitrat prüft. Die gewaschenen Sulfide werden in eine große Abdampfschale übergeführt und im Luftbad bei 110° getrocknet.

Die getrockneten Sulfide bestehen zu 78—90% aus Arsensulfid, der Rest ist Germaniumdisulfid und Feuchtigkeit neben geringen Mengen Schwefel und Schwefelsäure. Diese trocknen, rohen Sulfide werden in flache Eisenschalen gebracht und in einem Muffelofen bei einer Temperatur von nicht über 500° geröstet. Hierdurch wird der größere Teil des Arsens entfernt. Bei dem Abrösten der Sulfide ist es von Wichtigkeit, daß die Temperatur 500° nicht übersteige, weil andererseits ein Verlust an Germanium eintritt. Wenn das Rösten bei einer Temperatur von etwas über 600° ausgeführt wird, so wurden 30% des Germaniums verflüchtigt. Bei Temperaturen zwischen 800 und 900° gingen etwa 90% Germanium durch Verflüchtigung verloren. Daß kein Verlust an Germanium stattfand, wenn die Röstung bei einer Temperatur von nicht über 500° erfolgte, wurde dadurch sichergestellt, daß man ein gebogenes Stück Aluminiumblech über die Eisenschale in der Muffel legte und das darauf gesammelte Sublimat der spektro-

skopischen Prüfung unterwarf. Die Röstung wird abgebrochen, wenn keine Dämpfe mehr auftreten.

Jede Probe von dreimal 100 g des trocknen rohen Sulfides gab beim Rösten ungefähr 24 g des germaniumhaltigen Rückstandes. Die tatsächliche Abnahme der Arsenmenge war jedoch größer, als dieser Gewichtsunterschied anzeigt, wegen der Bildung einer beträchtlichen Menge Eisenoxyd beim Rösten. Der Grad der Entfernung von Arsen wurde angenähert ermittelt durch Bestimmung der Arsenmenge in einer nicht gerösteten Probe und in derselben Probe nach dem Rösten. Vor dem Rösten enthielt das Material 78,2 % As_2S_3 und nach dem Rösten 5,52 % Arsen, berechnet als As_2S_3. Dies Ergebnis zeigt, daß etwa 90 % des Arsens durch diese Behandlung entfernt werden.

Der Rückstand in den Eisenschalen wird schließlich gepulvert, gewogen, dann in einen Pyrexkolben gebracht und mit einer 50 %igen Lösung von Natriumhydroxyd bedeckt. Der Kolben wird auf einen Asbestkragen gesetzt und sein Inhalt zum Sieden erhitzt, wobei sich die Oxyde von Arsen und Germanium lösen. Man bricht dann das Erhitzen ab und verbindet die Flasche mit Kühler und Vorlage in der vorher beschriebenen Weise. Chlor wird durch den Apparat geleitet, bis die Flüssigkeit in der Flasche gesättigt ist, worauf man die Geschwindigkeit des Chlorstromes vermindert und zwei Gewichtsteile konz. Salzsäure auf je einen Gewichtsteil gerösteten Rückstand durch den Scheidetrichter in den Kolben einlaufen läßt. Die Hälfte der Flüssigkeit im Kolben wird überdestilliert, dann ein gleiches Volumen konz. Salzsäure nochmals in den Kolben gebracht und nochmals das gleiche Volumen des Destillates gesammelt. Hierdurch wird gewöhnlich das Germanium vollständig entfernt, während nur schwache Spuren von Arsen sich im Destillat zeigen. Das erhaltene hydratische Germaniumdioxyd wird von den letzten Spuren des Arsens befreit, indem man es in Natriumhydroxyd auflöst, die Lösung chloriert und abermals mit Salzsäure im Chlorstrom destilliert.

Dies Verfahren, bei dem die gemischten Sulfide zuerst geröstet werden, um den größeren Teil des Arsens zu entfernen, während dann erst das Germaniumtetrachlorid aus dem Rückstand abdestilliert wird, ist besser als das erste Verfahren, bei dem das Germaniumtetrachlorid unmittelbar aus den gemischten Sulfiden destilliert wird; der Verbrauch an Materialien ist geringer, die zur Destillation erforderliche Zeit ist viel kürzer und die Trennung vom

Arsen erfolgt viel vollständiger. Es besitzt jedoch einen Nachteil, nämlich die Notwendigkeit, die gemischten Sulfide vor dem Rösten frei von Chloriden zu waschen. Wenn eine kleine Menge der Sulfide mit schwefelwasserstoffgesättigter 3-n-Schwefelsäure gewaschen wird, so können die Chloride vollständig entfernt werden und das Filtrat ist frei von erkennbaren Mengen von Germanium; wenn man jedoch dies Verfahren in größerem Maßstabe anwandte, so ergeben wiederholte Waschungen mit 3 n-Schwefelsäure gelegentlich ein milchiges Filtrat, aus dem sich langsam weißes Germaniumsulfid absetzt, wenn seine Azidität auf 6 n. gebracht wird. Als man 5 n-Schwefelsäure — mit Schwefelwasserstoff gesättigt — an Stelle der 3 n-Säure benutzte, erhielt man ein klares Filtrat, aus dem sich keine merkliche Menge Germaniumsulfid beim Stehen absetzte, aber die Entfernung der Chloride erfolgte nur sehr langsam. Versuche, die gefällten Sulfide mit 5 n-Säure durch Dekantieren zu waschen, führten nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Die beiden beschriebenen Verfahren geben ein sehr reines Germaniumdioxyd. Das erste liefert eine etwas höhere Ausbeute und das zweite erfordert erheblich weniger Zeit. Es wird jetzt die Fällung von Arsentrisulfid wesentlich frei von Germaniumsulfid aus schwachsauren Lösungen untersucht, in der Hoffnung, ein den beiden beschriebenen Verfahren überlegenes ausarbeiten zu können.

C. Die Bestimmung des Germaniums.

Um die Wirksamkeit des Herstellungsverfahrens des Germaniums aus dem Rohmaterial messen zu können, war es notwendig, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes aufzufinden. Die schließlich benutzte Arbeitsweise beruht unmittelbar auf der bereits beschriebenen Extraktionsmethode.

Eine gewogene Menge des getrockneten germaniumhaltigen Zinkoxydes — zwischen 20 und 100 g — wird mit Wasser zu einer Paste angerieben und dann in einen Kolben gebracht, der eine Lösung von Natriumhydroxyd enthält. Man verwendet auf 2 Teile des rohen Zinkoxydes 1 Teil Natriumhydroxyd und 5 Teile Wasser. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den ein fast bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, eine kleine Vigreuxdestilliersäule, und ein kleiner Scheidetrichter eingesetzt sind. An den Seitenarm des Vigreuxrohres ist ein Liebigkühler angeblasen, dessen anderes Ende mit einem Vorstoß verschmolzen ist. Die Vorlage besteht aus einem

Erlenmeyerkolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung geht der Glasvorstoß, der bis auf einige Millimeter an den Boden der Flasche heranreicht; in der zweiten Bohrung steckt ein Einleitungsrohr, das mit einem zweiten Erlenmeyerkolben in Verbindung steht. Der erste Erlenmeyerkolben wird bis zu 3 cm, und der zweite bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Wenn man später findet, daß Germanium in den zweiten Kolben gelangt ist, so wird die Bestimmung verworfen. Die beiden Flaschen kommen in ein Gefäß mit Eiswasser.

Bei Beginn der Destillation wird eine Schale mit zerstoßenem Eis unter den Destillationskolben gebracht und ein langsamer Strom von gewaschenem Chlor durch das Glasrohr in den Kolben eingeleitet. Sobald sich der Apparat mit Chlor füllt, wodurch angezeigt wird, daß der Kolbeninhalt mit dem Gase gesättigt ist, wird reine konz. Salzsäure langsam durch den Scheidetrichter zugefügt. Die Menge des Säurezusatzes wird so gewählt, daß zunächst das angewandte Natriumhydroxyd neutralisiert, außerdem aber das doppelte Gewicht des vorhandenen Zinkoxydes erreicht wird. Das Durchleiten von Chlor und die Kühlung des Kolbens werden während des Säurezusatzes fortgesetzt. Wenn die ganze Säure zugesetzt ist, wird die Schale mit Eis durch einen Asbestkragen ersetzt, und der Kolbeninhalt dann in der bereits beschriebenen Weise erhitzt. Nachdem die Hälfte der Flüssigkeit überdestilliert ist, wird nochmals ein gleiches Volumen konz. Salzsäure in den Kolben gebracht und die Destillation fortgesetzt, bis wieder die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Destillation der halben Flüssigkeitsmenge werden noch einmal wiederholt. Dann unterbricht man die Erhitzung und nimmt die beiden Vorlagen ab. Der Inhalt der Flaschen wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß er die Azidität von 6 n. erreicht, wobei man die Kolben in Eis stehen läßt. Nachdem man die Flüssigkeiten mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, verschließt man die Kolben und stellt sie 24 Stunden beiseite. Wenn der Durchgang des Chlors durch den Apparat während der Destillation langsam erfolgt ist, und wenn die Vorlagen gut gekühlt waren, so geht kein Germaniumtetrachlorid in die zweite Vorlage über. In dem zweiten Kolben wird jedoch wegen des Freiwerdens von Schwefel infolge der Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff ein Niederschlag auftreten. Dieser Niederschlag wird spektrographisch geprüft, um festzustellen, ob er frei von Germanium ist. Ist dies nicht der Fall,

so wird die Bestimmung verworfen. Das gefällte Germaniumdisulfid aus dem ersten Kolben bringt man auf aschefreies Filtrierpapier; hierbei wird die kleine Niederschlagsmenge, die an den Wänden des Kolbens anhängt, mit Hilfe einer Gummifahne abgerieben und durch Ausspülen mit schwefelwasserstoffgesättigter 3 n-Schwefelsäure auf das Filter gebracht. Der ganze Niederschlag wird dann mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen, bis alle Chloride entfernt sind. Schließlich wäscht man das Germaniumdisulfid mit Alkohol zur Entfernung der Schwefelsäure und trocknet es sodann. Die Hauptmenge des Niederschlags entfernt man aus dem Filter und bringt ihn in einen gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet ihn sodann mit Salpetersäure (1 : 1) und erwärmt den Tiegel schwach, bis die Flüssigkeit vertrieben ist. Dann läßt man den Tiegel abkühlen, setzt konz. Salpetersäure zu, vertreibt diese wieder durch schwaches Erwärmen und erhitzt den Tiegel bis zur dunklen Rotglut.

Germaniumdioxyd, das bei 110° getrocknet ist, enthält noch eine merkliche Menge Wasser. Versuche, die Frl. K. M. Tressler in diesem Laboratorium ausgeführt hat und die später beschrieben werden sollen, haben gezeigt, daß völlige Entwässerung nur dann gesichert ist, wenn das Dioxyd auf 900° erhitzt wird.

Das Filtrierpapier wird über einem zweiten gewogenen Tiegel verascht; infolge der Bildung von Germanooxyd durch die Reduktion der Papierkohle ist das Produkt schwarz gefärbt. Durch Behandlung mit Salpetersäure kann es zu Dioxyd oxydiert werden.

Das Filtrat von der Fällung des Germaniumsulfides wird 48 Stunden beiseite gesetzt und der dann erscheinende Niederschlag wird in derselben Weise wie der erste behandelt. Die Summe der Gewichte des Dioxydes in den beiden Tiegeln, vermindert um die Gewichte der Asche der beiden Filter, gibt das Gewicht des Germaniums, berechnet als Dioxyd, welches in der ursprünglichen Probe vorhanden ist.

Wenngleich keine große Genauigkeit für das Verfahren in seiner jetzigen Ausbildungsform beansprucht werden kann, so gaben doch zwei Doppelbestimmungen des Germaniums in verschiedenen Proben übereinstimmende Ergebnisse:

Probe I.

	I	II
Gewicht	50 g	75 g
GeO_2 gef.	0,1235 g	0,1860 g
Per cent. GeO_2	0,247	0,248

Probe II.

	I	II
Gewicht	50 g	100 g
GeO_2 gef.	0,0950 g	0,1885 g
Per cent. GeO_2	0,19	0,188

Die Vollständigkeit der Gewinnung des Germaniums aus dem rohen Zinkoxyd nach der oben beschriebenen Methode ergibt sich daraus, daß bei einer Reihe von Operationen, bei denen im ganzen etwa 10,7 kg von Probe I des nicht getrockneten, rohen Oxydes verwendet waren, 25,936 g reines GeO_2 erhalten wurden.

Das Nichtvorkommen von Germanium im Samarskit.

Auf Seite 4 wurde auf die Angabe von Chroutschow hingewiesen, daß er im amerikanischen Samarskit Germanium gefunden habe. Diese Angabe wurde in Form eines Berichtes im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft[1]) veröffentlicht.

In wörtlicher Übersetzung lautet er folgendermaßen:

„K. D. Chroustschow berichtet über die Auffindung von Germanium in Niob- und Tantalmineralien. Amerikaninischer Samarskit wurde in einem Platintiegel von 300 g erhitzt, um den Samarskit zu zerkleinern. Nach drei Erhitzungen war das Platin derart verändert, daß der Tiegel zu Pulver zerfiel. Beim Auflösen des Platins erhielt man einen Rückstand, der Kieselsäure SiO_2 ähnlich war, aber er war ziemlich schwierig in Fluorwasserstoffsäure löslich. Unter der Annahme, daß die gelatinöse Abscheidung Germaniumdioxyd wäre, fand der Berichterstatter, daß sie durch Wasserstoff sehr leicht in das schwarze Pulver von Germanium überging. Spuren von Germanium wurden auch gefunden in Tantalit, Fergusonit, Columbit, Gadolinit und anderen Mineralien. Amerikanischer Samarskit enthält bis zu 1,5 % Germanium. Im Hinblick auf die Seltenheit von Argyrodit lenkt der Berichterstatter die Aufmerksamkeit auf den Samarskit als eine wichtige Quelle für das Germanium."

Lincio[2]) fand keine Andeutung für die Gegenwart von Germanium im Samarskit. Nachdem das Verfahren zur Bestimmung von Germanium, das oben beschrieben worden ist, ausgearbeitet war, wurde die Frage nach dem Vorkommen dieses Elementes im ame-

[1]) Wir sind der Bibliothek des Kongresses für eine Überschrift dieses Berichtes verpflichtet. Die hier mitgeteilte wörtliche Übersetzung ist von dem einen von uns (J. P.) hergestellt.

[2]) Loc. cit.

rikanischen Samarskit in diesem Laboratorium bearbeitet. 200 g von fein gepulvertem, ausgesuchtem Samarskit wurden mit 1200 g Kaliumbisulfat geschmolzen. Die geschmolzene Masse zog man mit Wasser aus und den Rückstand, der eine geringe Menge von unzersetztem Samarskit enthielt, mischte man nochmals mit Kaliumbisulfat, schmolz die Masse und zog, wie vorher, mit Wasser aus. Die beiden Auszüge wurden vereinigt und trocken gedampft.

Der beim Schmelzen entstehende unlösliche Rückstand wurde mit Salpetersäure befeuchtet und dann in einen Pyrexkolben von 500 ccm Inhalt gebracht. Nach Zusatz von 200 ccm Salzsäure destillierte man das Gemisch, bis 150 ccm Destillat übergegangen waren. Das Destillat sättigte man mit Schwefelwasserstoff und ließ es 24 Stunden stehen. Den gebildeten, sehr geringen Niederschlag sammelte man auf einem kleinen Filter und trocknete ihn. Die Photographie des Bogenspektrums dieses Materiales zeigte nicht die Anwesenheit des Germaniums. Der Rückstand, den man bei Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhielt, wurde mit Salpetersäure befeuchtet und in einen Kolben von 3 Liter Inhalt gebracht. Nach Zusatz von 1500 ccm konz. Salzsäure destillierte man das Gemisch, bis etwa 600 ccm übergegangen waren. Dann brachte man nochmals 500 ccm konz. Salzsäure in den Kolben und destillierte weitere 400 ccm ab. Die beiden Destillate wurden vereinigt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und blieben dann 24 Stunden stehen. Der geringe sich ausscheidende Niederschlag zeigt bei der spektrographischen Prüfung keine Andeutung für die Gegenwart von Germanium.

Chroustschows Bericht ist keineswegs überzeugend. Er erhielt einen gelatinösen Rückstand, den er als Germaniumdioxyd betrachtete, aber er gibt keine Gründe für diese Annahme an, und es ist schwierig einzusehen, welches seine Gründe gewesen sein mögen. Die Tatsache, daß das Material beim Erhitzen in Wasserstoff dunkel wurde, kann die Gegenwart vieler anderer Verbindungen außer Germaniumdioxyd anzeigen. Überdies ist es wahrscheinlich, daß er zum Auflösen des Platins Königswasser benutzte; wenn dies der Fall war, so würde wahrscheinlich das ganze Germanium durch Verflüchtigung als Germaniumtetrachlorid verloren gegangen sein. Es ist demnach augenscheinlich, daß Chroustschows Versuche seine Angabe, daß amerikanischer Samarskit Germanium enthalte, nicht rechtfertigen, und die Ergebnisse von Lincio und in diesem Laboratorium würden zeigen, daß dies Mineral keine erkennbaren Mengen dieses Elementes enthält.

Zusammenfassung.

Diese Arbeit enthält:

Eine kurze geschichtliche Übersicht über die Entdeckung des Germaniums.

Einen Abriß der veröffentlichten Mitteilungen über das Vorkommen dieses Elementes.

Die Einzelheiten der experimentellen Untersuchungen über die Herstellung von Germanium aus germaniumhaltigem Zinkoxyd und die Darstellung von reinem Germaniumdioxyd.

Die Beschreibung eines Verfahrens zur Bestimmung von Germanium.

Die Einzelheiten einer Prüfung von amerikanischem Samarskit, welche zeigt, daß dies Mineral kein Germanium enthält.

Ithaka, N. Y., *Cornell University, Department of Chemistry.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1921.

Über die Bindungsweise der Atome in den Kohlenstoffverbindungen. I.

Von Hans Beutler.

Mit 2 Figuren im Text.

I) Die Unstetigkeit physikalischer Eigenschaften in den homologen Reihen.

Nachdem von W. Kossel die Natur der chemischen Valenz in heteropolaren Verbindungen als elektrostatische Anziehung aufgefaßt wurde, ist von mehreren Autoren eine ähnliche polare Attraktion auch für die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen in Ketten organischer Verbindungen angenommen worden. So formulieren Falk und Nelson[1]) die einfache Bindung C-C durch den Übergang eines Elektrons von dem einen zum anderen Kohlenstoffatom, das nunmehr durch seinen Überschuß an negativer Ladung das erste anziehe. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß diese Bindungsweise durch ein Elektron bei Molekülen von der Größe des Rohrzuckers (besonders in wäßriger Lösung) zu einer elektrolytischen Dissoziation des Moleküls führen müßte. Sie ist deshalb mit bekannten Tatsachen nicht in Einklang zu bringen. Als wesentliche Stütze für jene Anschauung wird die Unstetigkeit der Schmelzpunktskurve der Dicarbonsäuren angesehen. Es werden bekanntlich[2]) für die Glieder mit gerader und ungerader Anzahl zwei verschiedene stetige Reihen beobachtet. Die Erklärung von Falk und Nelson hierfür ist folgende: Die Elektronenlagerung ist in den Säuren mit ungerader Kohlenstoffanzahl symmetrisch, in denen mit gerader unsymmetrisch. Diese „feine Isomerie“ bewirke die Unstetigkeit.

$$COOH \rightarrow CH_2 \leftarrow COOH \quad \text{symmetrisch}$$
$$COOH \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \leftarrow COOH \quad \text{unsymmetrisch}$$
$$COOH \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH \quad \text{symmetrisch}$$
$$COOH \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH \quad \text{unsymmetrisch}$$

usw.

[1]) R. G. Falk und J. M. Nelson, *Journ. prakt. Chem.* 88 (1913), 97; vergl. Henrich, Theorien der organ. Chemie, 4. Aufl. (1921), S. 117—122.

[2]) Holleman, Lehrbuch der organ. Chemie, 11. Aufl., (1913), S. 166, Fig. 30.

Ganz entsprechend verläuft aber die Schmelzpunktsreihe der Monocarbonsäuren.[1]) Für diese versagt die obige Erklärungsweise vollständig. In der Valenztheorie von EUSTACE CUY ist eine modifizierte Erklärung dieser Unstetigkeit gegeben, indem den Kohlenstoffatomen einer Kette abwechselnd eine elektropositive und elektronegative Funktion zugeschrieben wird.[2]) Damit versucht CUY, das Oszillieren der Schmelz- und Siedepunkte in allen Reihen[3]) zu erklären, z. B. bei den Paraffinen, Diamiden, Glycolen, Aldehyden und anderen.

Wohl gelingt es so, eine alternierende Eigenschaft im Bau der Moleküle zu formulieren; aber die Tatsache des Nichtdissoziierens der Kohlenstoffbindung verbietet die Annahme eines einfachen Elektronenaustausches.

In welchem Zusammenhang die Schmelzpunkte und Siedepunkte, die Löslichkeit usw. und deren Oszillieren mit dem so angenommenen Bau stehen, wird nicht angedeutet. Der Schmelzpunkt ist wohl als der Temperaturgrad zu definieren, bei dem die Gitterenergie des Kristalles durch die thermische Bewegung überwunden wird. Für Moleküle mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen werden die Kristallgitter einen höheren Symmetriegrad und somit eine größere Gitterenergie besitzen, als für jene mit unpaaren Kohlenstoffzahlen. Demnach ist zu erwarten, daß die Schmelzpunkte der geraden Glieder der homologen Reihe höher liegen, als jene der ungeraden — in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Diese Anschauung erhält noch eine bedeutende Stütze durch das Verhalten der Verbrennungswärmen. Bei der Verbrennung wird ein fester Körper in gasige Produkte übergeführt; die Gitterstruktur wird also zerstört. Hierfür muß von der chemischen Energie, die aus den Reaktionen der Verbrennung frei wird, ein bestimmter Betrag aufgewendet werden, der bei der Ausführung der Verbrennung nicht mehr als Wärmeabgabe gemessen wird. Für die Stoffe mit paarer Kohlenstoffanzahl fordert die hier entwickelte Anschauung eine höhere Gitterenergie (wegen des höheren Schmelzpunktes). Und in Übereinstimmung damit zeigen diese Stoffe eine geringere Verbrennungswärme. Bilden wir die Diffe-

---

[1]) HOLLEMAN, Lehrbuch der organ. Chemie, 11. Aufl. (1913), S. 90, Fig. 28.

[2]) EUSTACE J. CUY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 228. Die Originalabhandlung dieses Verfassers ist leider nicht zugänglich, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 42 (1920), 503.

[3]) Vergl. das umfangreiche Material, das auch CUY benutzt, bei O. BIACH, *Z. phys. Chem.* 50 (1905), 43.

renzen der Verbrennungswärmen von Glied zu Glied, berechnen wir also den Betrag für jedes neu hinzukommende CH_2,[1]) so zeigen diese Zahlen ein regelmäßiges Oszillieren um den Betrag etwa 6 Kal in dem erwarteten Sinne für 1 g CH_2-Zunahme.

Bei den Siedepunkten ist in anbetracht des viel größeren Wertes der Verdampfungswärme im Vergleich zur Schmelzwärme ein erheblich geringeres Oszillieren zu erwarten, gleichgültig, welche Erklärung diesem Alternieren zugeschrieben wird. Tammann hat gezeigt, daß in festem Zustande mögliche Isomere auch den geschmolzenen Stoff in charakterisierender Weise beeinflussen.[2]) Dies kann aus der Vorstellung geschlossen werden, daß in einer Flüssigkeit Rotationen der Nachbarmoleküle vornehmlich in solcher Weise stattfinden, daß gewisse Attraktionspunkte als Punkte größter kinetischer Energie auftreten, und daß diese Punkte es sind, die im festen Zustande das Gitter formieren — dann allerdings nur Pendelungen nach Maßgabe der absoluten Temperatur zulassen. Aus dem inneren Bau des Moleküls heraus wird also die Umgebung anisotrop gestaltet.[3]) So sind auch die beiden isomeren Essigsäuren, die Tammann nachgewiesen hat, in gewisser Weise in der Flüssigkeit präformiert, und im allgemeinen wird man schließen dürfen, daß die paaren Glieder einer Reihe wegen ihres höheren Symmetriegrades bei Gitterbildung stets leichter Isomere bilden können.

Aus dieser Vorstellung der Kinetik in einer Flüssigkeit wird erklärlich, daß bei einer Rotation, die durch vom Molekül „ausgestrahlte" Anisotropie und Gitterpräformation bestimmt wird, ähnliche Verhältnisse auftreten wie bei den Pendelungen im festen Körper. Gewisse thermodynamische Verhältnisse dürften deshalb übereinstimmen. Dies zeigt sich im Oszillieren der Siedepunkte[4]), das in Übereinstimmung mit der entwickelten Anschauung bei den leicht polymerisierenden Aldehyden besonders stark auftritt; ferner im Gang der Verbrennungswärmen, der dem oben beschriebenen

---

[1]) O. Biach, *Z. phys. Chem.* 50 (1905), 43. Nach Werten von Stohmann.

[2]) Vergl. G. Tammann, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 288, Zitate Fußnote 2.

[3]) Eine Gitterstruktur in Lösungen ist bereits von J. G. Ghosh in seiner Theorie der Dissoziation und Gefrierpunktsdepression in starken Elektrolyten mit gutem Erfolge angenommen worden. Er läßt die Ionen in Gitteranordnung elektrostratisch aufeinander wirken. Die hier entwickelte Anschauung geht darin etwas weiter; denn auch in einer homogenen Flüssigkeit wird die Präformation eines Kristallgitters angenommen.

[4] E. J. Cuy, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 282, O. Biach, loc. cit.

ähnlich ist und in dem regelmäßigen Oszillieren der Löslichkeit. Als besonderes Argument soll noch der gleiche Gang der spezifischen Wärmen der festen und flüssigen Glieder der homologen Reihen angeführt sein, der deutlich auf ein periodisches Wechseln der Beziehungen zwischen den Molekülen hinweist.[1]) Ein gleiches Verhalten zeigen die inneren Reibungen.[2])

Bei der Annäherung an den kritischen Punkt muß die Wirkung des Gitters abnehmen, da die auftretenden hohen thermischen Geschwindigkeiten seine Einwirkung schwächen. Die sehr genau bestimmten Werte der kritischen Temperaturen und kritischen Drucke und besonders die von W. Herz berechneten Werte $\frac{T_k}{p_k \times \text{Zahl der Atome}}$ [2]) zeigen mit sehr großer Genauigkeit, daß, wie erwartet, jede Unstetigkeit für paare und unpaare Glieder verschwunden ist.

Eine Stütze der Auffassung der Kohlenstoffbindung als heteropolar mit wechselndem elektrostatischem Charakter der Kohlenstoffatome können also die Oszillationen der physikalischen Daten in homologen Reihen nicht bilden.

2) Nichtdissozierbare Formen anorganischer Verbindungen.

In seiner Valenztheorie schreibt W. Kossel[3]) den Ionen eines Stoffes eine Elektronenanordnung zu, die in der äußersten Schale mit dem benachbarten Edelgase identisch ist. Wir erweitern diesen Satz, indem wir ihn formal umkehren und fordern, daß nur solche Verbindungen fähig sind, zu dissoziieren, die in kleinere Verbände derart zerfallen können, daß diese eine edelgasähnliche Elektronenlagerung aufweisen. Für die einfachen Salze aus 2 Atomen ist dieser Satz durch Kossel bewiesen. Für Stoffe, wie $HClO_4$, H_2SO_4, also solche mit kompliziertem Anion oder Kation, ist es nötig, den Begriff der „kondensierten Achterringe“ einzuführen. Wir denken dabei an die Strukturbilder von Benzol, Naphthalin und Anthracen; ebenso wie die beiden letzteren durch Benzolkerne gebildet sind, die eine Kante, d. h. zwei Kohlenstoffatome, gemeinsam besitzen, so denken wir uns in der Zeichnung Achterringe von Elektronen mit je einer gemeinsamen Kante. Am räumlichen Modell würden je zwei Würfel, deren Ecken durch Elektronen besetzt sind, eine Kante, d. h. zwei Elektronen, gemeinsam haben. Das Ion ClO_4'

[1]) O. Biach, loc. cit. S. 60.

[2]) W. Herz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **109** (1920), 293.

[3]) W. Kossel, *Ann. d. Phys.* **49** (1916), 229.

wäre dann so konstituiert, daß an die 7 Valenzelektronen der äußersten Schale des Chloratoms sich 4 Sauerstoffatome mit je 6 Elektronen und 1 Elektron vom Säurewasserstoff sich so angelagert haben, daß in ebener schematischer Darstellung Fig. 1 entsteht. Die gleiche Figur der kondensierten Achterringe ist für SO_4'', PO_4''' und SiO_4'''' gültig, nur daß bei diesen 2, 3 und 4 Elektronen von Wasserstoffatomen geliefert wurden, da die äußersten Schalen von S, P und Si nur 6, 5 bzw. 4 Elektronen aufweisen. Die Konfiguration der Elektronen in Figur 1 nennen wir edelgasähnlich. Sie bildet ein stabiles Ion, weil bei ihrem Zerfall nicht mehrere kleinere Verbände mit edelgasähnlichem Charakter entstehen können. (Das Auftreten eines Ions S^{++++++} in konzentrierter Schwefelsäure steht in Übereinstimmung mit dieser Anschauung.)

Fig. 1.

Fig. 2.

Aus den Wernerschen Reihen der Einlagerungsverbindungen, z.B.

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4,\ [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2,\ [Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl,\ [Pt(NH_3)_2Cl_4],$$
$$K[Pt(NH_3)Cl_5],\ K_2[PtCl_6]$$

geht hervor, daß NH_3 im Komplex mit 8 Valenzelektronen durch Cl^- mit dem stabilen 8-Ring ersetzbar ist; die Stabilität des Komplexes bleibt dann erhalten. Dieses Cl ist im Komplex nicht mehr dissoziierbar. Der gesamte Komplex — weil ein Ion bildend — hat ein Elektronengleichgewicht von edelgasähnlichem Charakter nachdem er in den ersten Verbindungen unseres Beispieles n Elektronen an n Chloratome abgab, oder in den beiden letzten m Elektronen von Kaliumatomen erhielt ($n = 1, 2, 4$; $m = 1, 2$). Die Verbindung $Pt(NH_3)_2Cl_4$ besitzt, da $m = 0$; $n = 0$, schon an sich Elektronenstabilität, ist also schon vollkommener Nichtleiter. Die Übereinstimmung der Nichtelektrolyteigenschaft mit den Halogenalkylen läßt auf eine wesentlich gleiche Elektronenanordnung schließen, die in folgendem abgeleitet werden wird.

Koordinativ gebundene Gruppen „kondensieren“ ihre Elektronensysteme so an das des Zentralatoms, daß nach außen hin die Stabilität der Edelgasanordnung erreicht wird. An die koordinativ 3-wertigen Atome haben sich drei Elektronenwürfel (hier als Ringe dargestellt) an die 4-wertigen vier Würfel unter Bildung eines neuen zentralen Würfels kondensiert (Fig. 2). Bei der Zahl 4 ergibt sich die Anordnung der koordinativ gebundenen Gruppen in Tetraederform, und es ist, wie man sich leicht überzeugen kann, die Existenz zweier isomerer Verbindungen (z. B. $Pt(NH_3)_2Cl_2$) vorauszusehen, indem einmal je zwei gleiche Gruppen die Elektronen zu einer Würfelfläche bieten, das andere Mal zwei ungleiche. Die beiden Isomere, die Werner beschreibt, lassen sich auf Grund dieser Annahme ohne die Zwangsvorstellung einer Lagerung der vier Gruppen in einer Ebene erklären. Bei der Koordinationszahl 6 werden sechs Elektronenwürfel sich derart kondensieren, daß ihre Mittelpunkte ein Oktaeder bilden und das aus allen gebildete innere Elektronensystem um den Zentralkern die Kantenmitten eines Würfels besetzt, dessen Mittelpunkt das Zentralatom ist.

Tritt der Wasserstoffkern an koordinativer Stelle ein, so bewirkt er infolge seines kleinen Volumens eine Deformation des Elektronenwürfels um das Zentralatom, so daß er nicht dissoziieren kann, da die Edelgaskonfiguration zerstört ist (z. B. in der phosphorigen Säure).

Einige Bemerkungen noch zu dem Löslichkeitsgrade einer Verbindung. Betrachten wir Stoffe wie Fe_2O_3 und Fe_3O_4, so gelingt es, unter Verwendung der Striche als Valenzsymbole Formeln der Moleküle aufzustellen. Diese werden häufig angewendet, und doch entspricht ihnen nichts im wirklichen Verhalten der Stoffe, denn isolierte Moleküle wurden nicht beobachtet: diese Verbindungen sind weder im gelösten, noch im gasförmigen Zustande bekannt, sondern nur im kristallisierten. Sie müssen daher stets als Gitter aufgefaßt werden, als ein sterisch geordnetes Nebeneinander von 2n Fe, 3n O Atomen z. B. Die Formel drückt lediglich das analytische Verhältnis aus, eine Absonderung der Moleküle als Individuen irgendwelcher Art gelingt physikalisch nicht und ist im Kristall sinnlos.

Die Gründe für die Unlöslichkeit einer solchen Verbindung erhellen aus den vorausgeschickten Ausführungen: Einerseits hat jedes Lösungsmittel eine kristallinisch präformierte Struktur, andererseits müssen Stoffe, die in dieses flüssige Gitter aufgenommen werden

können, eine Elektronenkonfiguration von edelgasähnlichem Charakter besitzen. Reicht die thermische Energie, die Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante und die Grenzflächenkraft aus, um aus der Gitteranordnung Individuen mit stabilen Elektronen-Konfigurationen herauszusondern, so löst sich der Kristall auf. Beim $BaSO_4$ müssen wir annehmen, daß eine größere Energie nötig ist, das Gitter zu zerstören als sie vom H_2O geliefert wird; bei der Fällung wird also Wärme frei. So stellt die Löslichkeit eines Salzes ein Gleichgewicht dar zwischen der Kraft, die ein Gitter zu formieren sucht und zwischen der Lösungskraft.

Die Nichtmischbarkeit von Flüssigkeiten wird auf die Gitterpräformation in diesen zurückgeführt. Auf Grund dieser Anschauung schließen sich die flüssigen Kristalle sehr zwanglos an die Flüssigkeiten an; jene besitzen wegen der langgestreckten Moleküle eine Gitterpräformation, welche die Achsen der Moleküle parallel richtet.

Die Bindungsform, die wir innerhalb nichtdissoziierbarer anorganischer Komplexe angenommen haben (z. B. im SO_4'' und $Pt(NH_3)_2Cl_2$) wird in den folgenden Teilen für die organischen Verbindungen nachgewiesen werden.

Greifswald, *Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Institutes der Universität. Mai 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1921.

Über die Bindungsweise der Atome in den Kohlenstoffverbindungen. II.

Von Hans Beutler.

Mit 22 Figuren im Text.

3. Die einfache Kohlenstoffbindung.

Der Kohlenstoff besitzt die Koordinationszahl 4, die Zahlen für die positive und negative Valenz sind ebenfalls gleich 4. Die daraus folgende singuläre Stellung des Kohlenstoffs zeigt sich in den Charakter seiner Verbindungen, die dadurch eine zutreffende Benutzung der Valenzstriche zur Darstellung der Strukturformeln gestatten. Es wird sich zeigen, daß nach unseren Anschauungen diese Einfachheit als eine ähnliche Anordnung der Elektronenkonfiguration sich darstellt, die sowohl bei den Paraffinen als auch bei Chlor- und anderen Derivaten wiederkehrt.

Wir haben oben Komplexverbindungen des koordinativ vierwertigen Platins betrachtet und den 4 Gruppen eine starre Lagerung zugeschrieben, die das Vorkommen zweier Isomeren $Pt(NH_3)_2Cl_2$ gestattet, indem der innere Elektronenwürfel in verschiedener Weise durch die Gruppen konstituiert wird (Fig. 2). Diese Starrheit ist erklärlich dadurch, daß innerhalb des betrachteten Elektronenwürfels andere Schalen sich befinden, die erhebliche Richtkräfte durch ihre Konfiguration ausüben. Beim Kohlenstoffatom ist innerhalb der 4 Valenzelektronen nur eine Innenschale vorhanden, die von 2 Elektronen besetzt ist. Demgemäß dürften die starren Richtkräfte fehlen. Während wir also bei ionogen gebundenen Gruppen eine freie Beweglichkeit, bei den koordinativ gebundenen starre Fixierung an ein Elektronenpolyeder annahmen, formulieren wir für die an den Kohlenstoff gebundenen Atome eine Rotationsfähigkeit um die Valenzachse. Damit sind in der Übereinstimmung mit der Erfahrung Isomere der Verbindung $CR_1R_1R_2R_2$ nicht möglich und außerdem leitet sich hieraus die Möglichkeit der freien Drehung zweier Gruppen

$R_1R_2R_3C\text{-}CR_4R_5R_6$ um die C-C-Achse ab, wie sie in der Strukturchemie angenommen werden muß.

Nach den Ergebnissen der physikalischen Erforschung des Atom- und Molekülbaus muß den Elektronen eine ausgeprägte Eigenbewegung zugeschrieben werden. Damit würde eine Ortsbestimmung der Elektronen jeden Sinn verlieren; es sind dann lediglich kugelförmige Räume der Affinitätswirkung formulierbar, wie sie WERNER entwickelt hat.[1]) Da ein Vielkörpersystem vorliegt, ist die Berechnung solcher Bewegungen unmöglich und die Ableitung chemischer Folgerungen somit ausgeschlossen.

Die Struktur des Elektronenbaus[2]), die im folgenden entwickelt wird, soll nicht als starr, sondern als Mittellage von Schwingungen aufgefaßt werden. An einzelnen Verbindungen läßt sich zeigen, inwieweit solche Bewegungen relativ zu den gebundenen, chemischen Atomen, bzw. deren Kernen, auftreten dürften. Die Bewegungen der Elektronen werden aus dem physikalischen (wesentlich dem optischen) Verhalten abgeleitet werden können.

a) Das Methan. (Elektronenlagerung bei Wasserstoffbindung.)

Das Methan wird durch ein Kohlenstoffatom mit 4 Valenzelektronen und vier Wasserstoffatome mit je einem solchen gebildet; es sind also 8 Valenzelektronen wirksam. Die beiden Elektronen, die ohne Valenzbetätigung nahe um den Kohlenstoffkern kreisen, werden im folgenden nicht immer besonders genannt werden. Unter Kohlenstoff-„Kern“ wird dann der 6fach positiv geladene Kern mit den 2 Elektronen auf der innersten Quantenbahn verstanden, der also infolge der Schirmwirkung[3]) noch 4fach positive Ladung besitzt und als C^{++++} (oder ⊕ in den Figuren) die chemische Bindefähigkeit des Kohlenstoffs trägt.

Oben S. 29 war erwähnt worden, daß ein Wasserstoffatom, das bei koordinativ 4wertigem Zentralatom an dieses gebunden wird, nicht mehr dissoziieren kann (z. B. phosphorige und unterphosphorige Säure). Der Grund für dieses Verhalten wurde in einer

---

[1]) A. WERNER, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., 1913, S. 83.

[2]) In der Geschichte der Strukturchemie wurde nach der Radikal- und Typentheorie durch COUPER (*C. r.* 46, 1157) und KEKULÉ (*Ann. Chem. Pharm.* **106** [1858], 279) eine ähnliche Beschränkung des Orts vorgenommen, indem sie in den Typen eine bestimmte Atomverkettung formulierten (vgl. E. HJELT, Geschichte der organischen Chemie, S. 237ff., 1916).

[3]) A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., 1921, S. 72.

Deformation des zentralen Elektronenpolyeders gesehen. Beim Methan ist der gebundene Wasserstoff ebenfalls nicht dissoziierbar, und im Modell lassen wir ihn deshalb in den durch die 8 Elektronen gebildeten Würfel einsinken. (Aus dieser Annahme leitet sich auch das Verhalten des Acetylens gegen Metalle ab). In unserem Modell, das die Fig. 3 darstellt, sind die 4 Wasserstoffkerne und 4 Elektronen in Würfelecken um das Kohlenstoffatom gelagert, die 4 anderen Elektronen befinden sich auf den Zentralen zwischen den Wasserstoffkernen und dem Kohlenstoffkern, ein Tetraeder bildend. Jedes außen gelegene Elektron ist gleichzeitig an je 3 Wasserstoffkerne gebunden. Quantitative Beziehungen über die Abstände der Kerne und Elektronen sind nicht zugänglich, da ein Vielkörpersystem vorliegt.

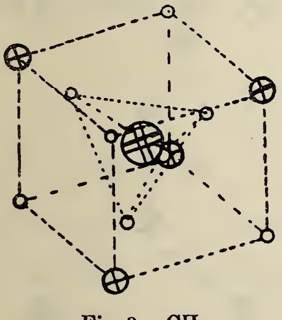


Fig. 3. CH_4.

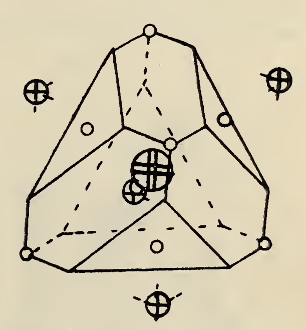


Fig. 4. CH_4.

In Wirklichkeit dürften sogar die Wasserstoffkerne sich noch näher am Molekülzentrum befinden als die in Fig. 3 auf dem gleichen Würfel gezeichneten Elektronen, so daß das Methanmolekül von einer negativen Sphäre umgeben ist. Es wurden nämlich Versuche angestellt, eine kristallisierte Verbindung $CH_4 + CCl_4$ zu erhalten, die jedoch zu keinem isolierbaren Körper führten. Dies wird so erklärlich: Das Tetrachlorkohlenstoffmolekül ist sicher nach außen negativ geladen (vgl. unten S. 28—29, Fig. 8, 10 und 11); nur wenn das Methan auch eine negative „Außenfläche" aufweist, ist zu erwarten, daß beide Stoffe trotz gleicher, tetraedrischer Symmetrie kein Kristallgitter gemeinsam bilden.

Betrachten wir die Form der „Fläche", die durch die Elektronen Fig. 3 bestimmt ist (Fig. 4). Die Dreiecksflächen (Tetraeder über Würfel) sind die „Valenzflächen", über denen die positiven Atomreste (in unserem Falle Wasserstoffkerne) gebunden werden.

In den 4 Dreiecksmitten und an den 4 unversehrten Würfelecken sind die Elektronen gelagert. Da quantitative Verhältnisse nicht angebbar sind, wird stets nur von den Winkeln an diesem Körper, nicht von der Größe der Flächen zur Ableitung weiterer Beziehungen Gebrauch gemacht werden.

Außer der entwickelten (Fig. 3) weist noch eine zweite Lagerung hohe Symmetrie-Eigenschaften auf. Diese ergibt sich, wenn wir die 4 Wasserstoffkerne auf Geraden lagern, die 4 tetraedrisch gelegene Kantenmitten des Elektronenwürfels mit dessen Mittelpunkt verbinden (Fig. 5). Für ein Modell, das die chemischen Eigenschaften wiedergibt, ist diese Anordnung ungeeignet. Zunächst ist für das

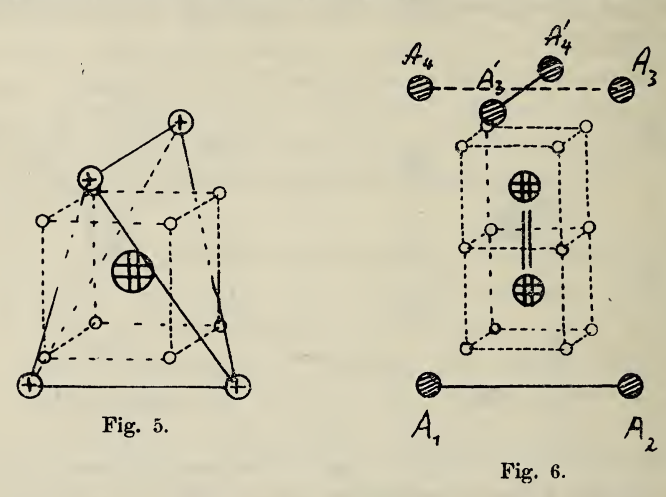


Fig. 5.

Fig. 6.

Methan selbst eine ausgesprochen negative Oberfläche, wie sie der oben beschriebene Versuch erfordert, bei dieser Anordnung nicht vorhanden. Außerdem müssen beim Äthan 2 Methylmodelle zusammengesetzt werden; 2 Modelle der Fig. 5 haben dann eine Kante gemeinsam; die freie Drehung, die durch die Tatsachen der Strukturchemie gefordert wird, würde dann alle anderen Elektronen weitgehend stören. Drittens würde die Doppelbindung durch Gemeinsamkeit einer Würfelfläche darzustellen sein (Fig. 6). Beide Körper können durch Drehungen um je 90 Grad in vier verschiedene Lagen zueinander gebracht werden, die (alle in bezug auf die Elektronenkonfiguration identisch, also gleich stabil) sich dadurch unterscheiden, daß sie vier verschiedene Lagen der Substituenten A_1 und A_2 gegen A_3 und A_4 bewirken, nämlich außer Cis- und Trans- noch 2 optische

Isomer. Diese 3 Gründe lassen uns zum ersten Modell (Fig. 4) zurückkehren.

Dieses Modell hat einige Ähnlichkeit mit J. Starks[1]) Atommodell für den Kohlenstoff (Fig. 7). Während aber Stark eine Atomoberfläche, die Fig. 4 ähnelt, als materiell realisiert und diskontinuierlich positiv geladen formuliert, bedeutet die Oberfläche unseres Modells eine Art Potentialfläche, die durch die Elektronen zwischen den „Kernen“ gelegt ist. Stark läßt über den konkaven Teilen seines Körpers (Fig. 7) je 2 Valenzelektronen gelagert sein, während bei uns an den „Dreiecksflächen“ direkt die Bindung vermittelt wird.

Die Vorstellung der chemischen Valenz als Einzelkraft ist hier noch peinlicher als bei Stark vermieden, der dem „Kern“ eine Oberflächenstruktur und damit präparierte Einzelvalenzen zuerkennt.

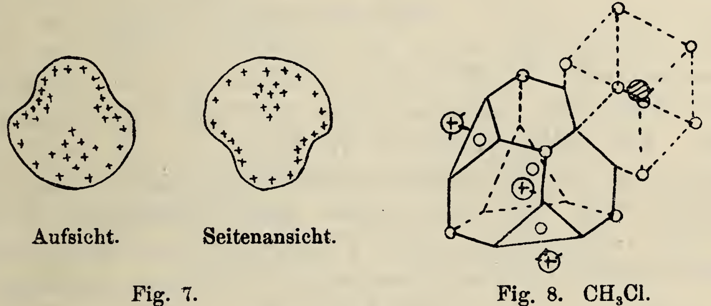


Fig. 7.

Fig. 8. CH_3Cl.

b) Halogensubstitutionsprodukte des Methans.

Ein Chloratom besitzt 7 Elektronen in äußerer Schale, die Gruppe CH_3 ebenfalls. Beide Systeme stellen wir durch Würfel dar, deren eine Ecke abgeschrägt ist (das CH_3 durch den Tetraederwürfelkörper Fig. 4, dem ein Wasserstoffatom entzogen ist). Die Lagerung der Elektronen im Methylchlorid ist in Fig. 8 dargestellt. Die Bindung beider Atomkerne erfolgt durch welchelseitige Attraktion des Kohlenstoff-„Kernes“ auf das um den Chlorkern netzartige gelagerte Elektronensystem und des Chlor-„Kernes“ auf das CH_3-Elektronensystem. Dabei ist eine freihe Drehung beider Systeme gegeneinander um die Zentrale als Achse möglich.

[1]) I. Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom. Leipzig 1915, Hirzel, S. 86 ff.

Diese Anordnung läßt sich durch Refraktionsbeobachtungen stützen. „Die lose sitzenden Elektronen im Molekül (also außerhalb unseres „Kernes“) beeinflussen den Brechungsindex, und aus diesem ergibt sich die untere Grenze (der Zahl) dieser Elektronen“.[1]) Die Refraktionskonstanten betragen nach den besten Bestimmungen[2])

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{C}\colon\ R_D = 2{,}42 \\ \mathrm{H}\colon\ R_D = 1{,}10 \end{array}\right\} \mathrm{CH_3} = 5{,}72. \quad \mathrm{Cl} = 5{,}97.$$

Die Werte für CH_3 und Cl zeigen also, wie erwartet, eine übereinstimmende Größenordnung.

Für die Verbindungen CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 lassen sich nach dem gleichen Prinzip (wie Fig. 8) Molekülmodelle mit Elektronenanordnung in den Würfelecken entwerfen. Diese Art Koppelung der Systeme gibt einen edelgasähnlichen Charakter, also Widerstandsfähigkeit gegen Dissoziation. Wir führen eine Zeichnungsweise in der Ebene ein, die wir als „schematische Darstellung“ bezeichnen und die die Bindungsverhältnisse einigermaßen widergibt. Abgeleitet ist sie aus dem Modell Fig. 5. Dort war jeder Wasserstoffkern an 2 Elektronen direkt gebunden, weil er der Mitte einer Würfelkante zugeordnet wurde; dies wird in die Ebene übersetzt. Alle Fehler (s. oben S. 27) können wir nun durch Definitionen bei der „schematischen Darstellung“ ausschalten, also Verbindung zweier Kohlenstoff-„Kerne“ durch 2 Elektronen für den Fall der freien Drehung, durch 4 Elektronen als Ausdruck für die Möglichkeit der Cis-Trans-Isomerie und nur dieser festsetzen.

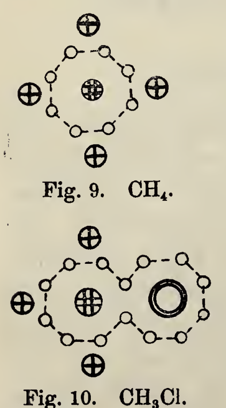
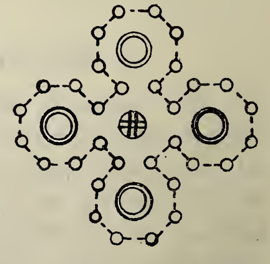

Fig. 9. CH_4.

Fig. 10. CH_3Cl.


Fig. 11. CCl_4.

In Fig. 9 ist das Methan dargestellt. Viele Symmetrieeigenschaften des Modells Fig. 4 kehren in diesem Schema wieder, und die Bequemlichkeit und Anschaulichkeit lassen uns diese Bilder den perspektivischen Zeichnungen vorziehen. Fig. 10 und 11 geben die Chloride CH_3Cl und CCl_4 wieder.

Die Anordnung der Elektronen in den Chloriden setzt diese in Beziehung zu den Ionen und damit zu den

[1]) P. Drude, *Ann. d. Phys.* 14 (1904), 722.

[2]) F. Eisenlohr, *Z. phys. Chem.* 75 (1910), 605.

Edelgasen. Es erscheinen in diesen Figuren Gebilde von Elektronen, die wir (s. oben S. 27) als „kondensierte Achter-Elektronenringe“ bezeichnet haben.

c) Die C-C-Bindung.

Zur Darstellung des Äthans verwenden wir 2 Modelle der Fig. 4 und setzen sie aneinander (Fig. 12). Die Lage der 6 gebundenen Wasserstoffkerne ist identisch mit der, die sie in VAN'T HOFFS Doppeltetraeder besitzen. Beide Systeme haben durchaus gleiche Funktion im Gegensatz zum Vorschlage von FALK und NELSON, die eine Ungleichwertigkeit der beiden Kohlenstoffatome formulieren. Fig. 13 gibt das Äthan in „schematischer Darstellung“ wieder.

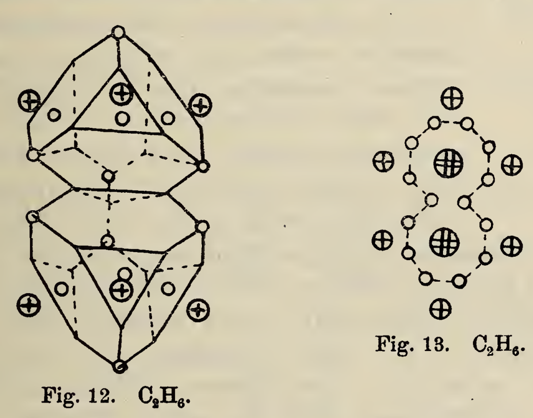


Fig. 12. C_2H_6.

Fig. 13. C_2H_6.

Einige Folgerungen physiko-chemischer Art können wir aus den Modellen der Kohlenwasserstoffe ableiten:

1. Die Lagerung der Wasserstoffkerne und der Elektronen in der äußeren Schale (vgl. Fig. 4) zeigt einige Ähnlichkeit mit deren Anordnung im Wasserstoffmolekül.[1]) Daraus folgt, daß die Wirkungen dieser Systeme (sowohl H_2 als auch CH_4) auf ihresgleichen recht ähnlich sein müssen, die in der Gitterbildung und Kondensation zum Ausdruck kommen. Die niedrigen Siede- und Erstarrungspunkte des Methans (bei weitem die niedrigsten für ein Molekül aus 5 Atomen) beweisen die Richtigkeit dieses Schlusses.

2. In Modell Fig. 12 ist ein „Gürtel“ um die C-C-Zentrale gebildet, der eine stärker negative Außenfläche aufweist. Bei jeder neuen CH_2-Anlagerung entsteht ein neuer Gürtel, der gegen die

---

[1]) Vgl. A. SOMMERFELD, Atombau, 2. Aufl., 1921, S. 76.

früheren geneigt ist,[1]) also die Symmetrie verringert. Die Wirkung auf Moleküle gleicher Art wird somit bei jedem neuen CH_2 vermehrt um eine neue Angriffsstelle elektrostatischer Kräfte durch Unsymmetrie. Zur Überwindung dieser Kräfte ist eine stufenweis erhöhte thermische Energie notwendig. Das stetige Aussteigen der Schmelz- und Siedepunkte der Paraffine vom CH_4 an wird so erklärlich; die Oszillation dieser Werte („BAEYERsche Regel") haben wir oben Seite 25—26 abgeleitet.

3. Die Aufsicht des Modells für Propan, C_3H_8, ist in Fig. 14 dargestellt. Die Abbiegung der Kohlenstoffkette bewirkt, daß die in der Biegung gelagerten Elektronen (die keinen Wasserstoffkern direkt binden) auf die benachbarten Kohlenstoff-„Kerne" eine Attraktion ausüben, also auf das β-, γ- und δ-Kohlenstoffatom einwirken. Das Molekularvolum unterliegt diesem Einfluß und die Tatsache, daß die spezifischen Gewichte der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu einem Grenzwerte 0,78 ansteigen, der „bei $C_{11}H_{24}$ fast erreicht ist"[2]), wird in folgender Weise erklärlich: Spezifisches Gewicht = Molekulargewicht / Molekularvolum. Bei jeder Anlagerung vermehrt sich das Molekulargewicht um 14. Jedes neue CH_2 bewirkt durch seine Attraktion, die über viele Kohlenstoffatome reicht, eine Verringerung des Molekularvolums der bereits vorhandenen. Bei höheren Gliedern sinkt innerhalb der Kette die Einwirkung eines CH_2 auf ein Minimum herab; die Zunahme des Molekularvolumens bei CH_2-Anlagerung wird additiv, indem es selbst durch die Ketten in gleichem Maße kontrahiert wird und in gleicher Weise auf die verschieden langen Ketten (C_{12}—C_{60}) einwirkt. Die Molekularvolumina der Paraffine werden dann (nach KRAFFT) proportional den Molekulargewichten.

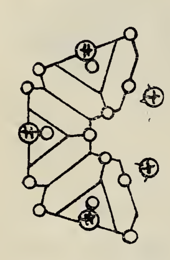


Fig. 14. C_3H_8.

4. Die Unbeständigkeit organischer Verbindungen bei höherer Temperatur ist leicht aus den entwickelten Vorstellungen zu erklären. Für längere Ketten wird in der Projektionslage der Fig. 14 Übereinanderlagerung der Elektronensysteme stattfinden. Damit ist eine freie Drehung um die C-C-Bindung durch diese Lage nicht mehr möglich, sie muß durch Pendelungen ersetzt werden. Denn bei Annäherung zweier Teile der Kette werden durch die herumgelagerten

[1]) Als Folge der tetraedrischen Richtung der Attraktion, vgl. Fig. 14.

[2]) BERNTHSEN, Organische Chemie, 14. Aufl., 1919, S. 47.

Wasserstoffkerne und Elektronen abstoßende Kräfte entwickelt, dieselben welche bei der Annäherung zweier Methanmoleküle entstehen Bei der Erhöhung der Temperatur nimmt die kinetische Energie der Drehung um die einzelnen C-C-Zentralen so weit zu, daß diese Abstoßungskräfte überwunden werden und Durchdringung der Systeme stattfindet. Die experimentell bewiesene Folge davon ist Ringbildung, Aufspaltung in kleinere Moleküle, vornehmlich in solche mit zweifacher C=C-Bindung, Abspaltung von Wasserstoff und Kohlenstoff (und vielleicht von Elektronen in optischen Effekten).

4. Die Kohlenstoff-Doppelbindung C=C.

Als Beispiel betrachten wir Äthylen C_2H_4, das 12 Elektronen in Valenzbetätigung besitzt. In unserer „schematischen Darstellung" ergibt sich Fig. 15. Die Doppelbindung ist dabei durch 4 zwischen

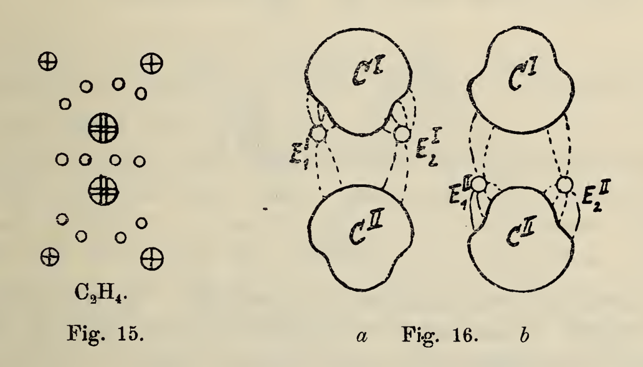


Fig. 15. *a* Fig. 16. *b*

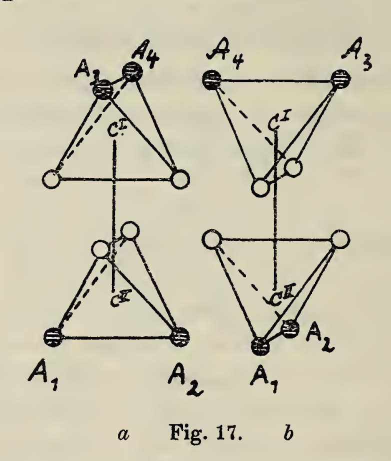
beiden Kohlenstoff-„Kernen" gelagerte Elektronen zum Ausdruck gebracht. Definitionsgemäß bezeichnet diese Anordnung das Verschwinden der freien Drehung.

Der Entwicklung der räumlichen Anordnung der Elektronen bei Doppelbindung sei eine Besprechung der Starkschen Anschauung vorgenommen. J. Stark stellt die Doppelbindung nach Fig. 16 durch 4 Elektronen dar, deren Lagerung aus den beiden zu einander senkrechten Schnitten (Fig. 16a und b) durch die Atommitten ersichtlich ist. $E_1{}^I$ und $E_2{}^I$ sind die zu C^I, $E_1{}^{II}$ und $E_2{}^{II}$ die zu C^{II} gehörigen Valenzelektronen. Bei der freien Drehung würden sich die negativen Felder der beiden Elektronenpaare stören. „Im Unterschied von der einfachen Bindung ist demnach die Doppel-

bindung nicht kräftefrei in sich drehbar. Sie macht darum das getrennte Vorkommen der Isomeren

$$\begin{matrix}A_3\\A_4\end{matrix}\!> C = C <\!\begin{matrix}A_1\\A_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}A_4\\A_3\end{matrix}\!> C = C <\!\begin{matrix}A_1\\A_2\end{matrix}$$

möglich. Ein Beispiel dafür bildet die Cis-Trans-Isomerie der Fumar- und Maleinsäure".[1]) Diese Erklärung berücksichtigt m. E. deren eigentliches Wesen nicht; aus Fig. 16a und b ist ersichtlich, daß diese Bindung den Gruppen A_1, A_2, A_3 und A_4 die Lage von Fig. 17a und b gibt; sie liegen also nicht in einer Ebene. Bei dieser Anordnung ist nach der Theorie van't Hoffs, die J. Stark



a Fig. 17. *b*

selbst übernimmt und elektrisch interpretiert[2]), nur Spiegelbildisomerie möglich. Diese würde 2 Antipoden von gleichem physikalischen und chemischen Verhalten bewirken müssen[3]), aber niemals die weitgehenden Unterschiede (Schmelzpunkt, Löslichkeit, chemische Verschiedenheit) der Äthylen-Isomeren erklären können.

Aus zwei Modellen Fig. 4 können wir durch Aneinanderlagerung vermittels einer Würfelfläche ein Äthylenmolekül bilden. Eine starre Fixierung der Substituenten A_1, A_2, A_3 und A_4 in einer Ebene erfordern die chemischen Tatsachen. Wir machen dazu die Annahme, daß die 8 Elektronen, die nicht direkt zwischen den Wasserstoff- und Kohlenstoff-„Kernen" gelegen sind, um diese letzteren in Ellipsen rotieren, deren große Achsen parallel zu der C-C-Achse sind. Die

---

[1]) J. Stark, loc. cit. S. 86—87 (Fig. 18a und b).

[2]) J. Stark, loc. cit. S. 265.

[3]) Van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., 1908, S. 66.

Bahnebene der Elektronen kann dann senkrecht oder parallel der Ebene der Substituenden sein.

Möglicherweise beruhen die Zimtsäuren von ERLENMEYER[1]), die Isomerieverhältnisse der Dibenzalbernsteinsäure und Benzaldiphenylitaconsäure[2]) auf solchen Unterschieden der Elektronenbahnen. Die Theorie VAN'T HOFFS kann diese Fälle nicht erklären.[3])

Solche Elektronenellipsen müssen eine nachweisbare physikalische Wirkung besitzen. Eine völlige Strahlungsfreiheit ist nur für Bewegungen auf den innersten Quantenkreisen zu erwarten; bei den angenommenen ebenen Bahnen muß Paramagnetismus auftreten. Nach den Untersuchungen von PAUL PASCAL[4]) sind die Molekularsuszeptibilitäten additiv aus denen der Atome (der Elemente in freiem Zustande) berechenbar. Es wurden gemessen:

für Kohlenstoff: $\chi_C = -62{,}5 \cdot 10^{-7}$;
„ Wasserstoff: $\chi_H = -30 \cdot 10^{-7}$; also Diamagnetismus.

Für die Doppelbindung ist der Wert $\chi = +57 \cdot 10^{-7}$, also Paramagnetismus beobachtet worden, in völliger Übereinstimmung mit der entwickelten Vorstellung.

Vielleicht ist es auch möglich, die hier entwickelte Annahme von Elektronenellipsen um 2 Atome röntgenspektroskopisch zu prüfen. Für die Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems, Lithium bis Neon, steht eine Beobachtung der Emission von Röntgenserien noch aus. Die für die Doppelbindung hier angenommenen Bahnen würden einer Überschlagsrechnung nach die Frequenzen in das beobachtbare Gebiet langwelliger Röntgenstrahlen verschieben. Eine Andeutung hierfür bilden die Absorptionsspekten: Banden, die bei einfacher Bindung weit im Ultraviolett liegen, werden zu längeren Wellen verschoben und kennzeichnen die Chromophore. Auch das „Inkrement“ der Molekularrefraktion für eine doppelte Bindung

---

[1]) *Ber.* 39 (1905), 1570; 40 (1907), 653; vgl. E. BJILMANN, *Ber.* 42 (1909), 182 und 1443; C. LIEBERMANN, *Ber.* 42 (1909), 1027; C. PAAL, *Ber.* 42 (1909), 3930.

[2]) H. STOBBE, *Ber.* 30 (1897), 94; *Ann.* 282 (1895), 280; Verhandlungen der Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte, 1898, II, 93.

[3]) VAN'T HOFF, loc. cit. S. 70.

[4]) Vgl. HUGO KAUFMANN, Beziehungen zwischen physik. Eigenschaften und chemischer Konstitution (Stuttgart 1920), S. 391—96; dort Angabe der Originalarbeiten.

mit seinem hohen Dispersionsgrad[1]) deutet auf anomale Dispersion und Absorptionsstreifen in nahen Ultraviolett.

Aus diesem Modell der Doppelbindung ist die Theorie der Partialvalenzen von I. THIELE[2]) leicht erklärbar. Unsere Elektronenellipsen erzeugen Magnetfelder normal zur Bahnebene; bei der konjugierten Doppelbindung sind zwei solche Systeme vorhanden. Die beiden Magnetfelder können sich in zweierlei Weise zueinander einstellen: sich verstärken oder sich absättigen.

Die konjugierte Doppelbindung zeigt einen geringeren Paramagnetismus als der Summe zweier Doppelbindungen entspricht. Außerdem ist die Verbrennungswärme einer konjugierten geringer als die zweier unabhängiger Doppelbindungen.[3]) In der stabilen Form, wie sie bei Bildung der konjugierten Doppelbindung stets entstehen dürfte, ist also eine Absättigung beider Magnetfelder anzunehmen.

Dadurch wird eine Näherung der Atome C^{II} und C^{III} bewirkt; diese beiden Kohlenstoff-„Kerne“ sind dann dichter von Elektronen umgeben als C^{I} und C^{IV}, sie erscheinen gesättigter. Infolgedessen findet eine Addition an C^{I} und C^{IV} leichter statt. Tritt nun an C^{I} bei einer Reaktion ein neues Elektron, so ist durch den infolge der magnetischen Felder verringerten Abstand C^{II}—C^{III} die Bedingung für die Bildung der Elektronenellipse um diese beiden Atome erleichtert; sie bilden eine neue Doppelbindung. C^{IV} wird dann stärker entblößt und addiert infolgedessen sehr leicht, besonders da es dem C^{I} räumlich benachbart ist.

Die hier versuchte physikalische Deutung vermeidet gerichtete Einzelkräfte der Nebenvalenz; sie benutzt die elektromagnetische Wirkung der Elektronenanordnung, nachdem die Hauptvalenz auf elektrostatische Anziehung zurückgeführt wurde. Bei der Addition von HBr und ähnlichen Molekülen sind die elektrostatischen Kräfte zwischen den Atomen des addierten Stoffes größer, als daß die geringe elektromagnetische Näherung wirksame Richtkräfte entwickeln könnte.[4])

---

[1]) F. EISENLOHR, *Z. phys. Chem.* 75 (1910), 605.

[2]) I. THIELE, *Lieb. Ann.* **306** (1899), 87; **308** (1899), 333.

[3]) I. THIELE, *Lieb. Ann.* **306** (1899), 89. — HENRICH, Theorien d. organ. Ch. 1921, 4. Aufl., S. 307.

[4]) Chemische Beispiele siehe z. B.: F. W. HINRICHSEN, Zur Kenntnis der organischen ungesättigten Verbindungen. *Chem. Ztg.* **1909**, S. 1097. Vgl. auch F. HENRICH, Theorien d. organ. Chemie, 4. Aufl., 1921, S. 52ff.

5. Die dreifache Bindung C≡C.

Im Acetylen sind 10 Elektronen in Valenzbetätigung vorhanden; Fig. 18 gibt dies in schematischer Darstellung wieder. Oben S. 33 haben wir abgeleitet, daß die im Methan gebundenen Wasserstoffkerne infolge ihrer tetraedrischen Lagerung in den Elektronenwürfel „einsinken". Wird die Zahl der gebundenen Reste geringer, so wird die Konfiguration der Elektronen edelgas-ähnlicher; die Wasserstoffkerne sind infolgedessen durch andere positiv einwertige Atome mit größerem Atomvolumen ersetzbar. In Übereinstimmung hiermit bildet das Acetylen Metallverbindungen. Ebenso erhalten Wasserstoffatome, die Gruppen mit Doppelbindungen (besonders C=O) benachbart sind, eine größere Beweglichkeit.

Fig. 18. C_2H_2.

6. Die Benzolbindung (Benzol, Naphthalin, Anthracen).

Den Benzolformeln muß es gelingen, die Isomerieverhältnisse der Derivate zum Ausdruck zu bringen. Am besten glückt dies wohl der Starkschen Benzolformel.[1]) In unserer Darstellung des Methansystems (Fig. 4) ergibt sich die Möglichkeit, eine ähnliche Bindung abzuleiten. Fig. 19 zeigt die Flächen am Körper 4, welche

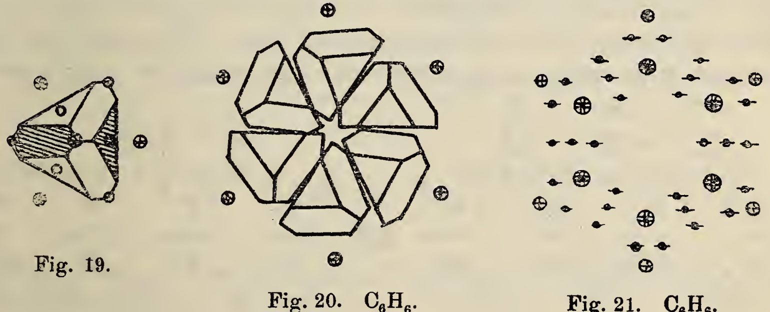


Fig. 19.

Fig. 20. C_6H_6.

Fig. 21. C_6H_6.

jetzt die Bindung vermitteln, schraffiert. Der Raumwinkel zwischen beiden beträgt 54,75 Grad; sechs solche Körper bilden also mit einer Ablenkung von nur $5^1/_4{}^0$ pro Atom einen Ring, den Fig. 20 darstellt. Die schematische Darstellung ergibt Fig. 21, die man ohne Ableitung aus Prinzipien der Elektronenlagerung bereits bei H. Kaufmann[2]) findet. Wie in allen früheren und folgenden Figuren

---

[1]) J. Stark, loc. cit. S. 104—107.

[2]) H. Kaufmann, Die Valenzlehre, 1910, S. 539.

ist auch hier jeder Kohlenstoff-„Kern" „in erster Sphäre" von acht Elektronen umgeben.

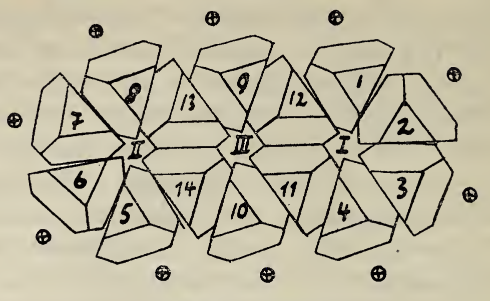


Fig. 22. $C_{14}H_{10}$.

Für Naphthalin und Anthracen ergeben sich entsprechende Bilder (Fig. 23 und 24, die ersten beiden). Die Verzweigungsstellen der Bindung sind sehr gut ihrer Natur nach zu erkennen, wenn wir das Anthracen $C_{14}H_{10}$ aus 14 Modellkörpern (Fig. 4 = Fig. 19) aufbauen (Fig. 22). Zwischen 11—12 und 13—14 besteht einfache Bindung durch je 2, zwischen 1—12—9—13—8 und allen anderen benachbarten Kohlenstoffatomen Bindung durch je 3 Elektronen (schematische Darstellung Fig. 23, erstes Bild). Der mittlere Ring III sei isoliert betrachtet. Er trägt zwei einfache Bindungen 11—12 und 13—14 und 4 „zweieinfache"[1]), 12—9—13 und 11—10—14. Diese Konstitution ist viel weniger stabil gegen Wasserstoff als die intakten Benzolringe, selbst noch etwas weniger als die modifizierten



Fig. 23. $C_{14}H_{10} \rightleftharpoons C_{14}H_{12}$.

Benzolringe I und II, die schon eine einfache Bindung tragen. Sie geht unter der Einwirkung von Wasserstoff leicht in die Anordnung des Hydroanthracens über;[2]) dies ist in Fig. 23 dargestellt. Es

---

[1]) J. Stark, loc. cit. S. 105. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, S. 196.

[2]) C. L. Jacksoh und I. H. White, *Ber.* 12 (1879), 1965.

wird je nachdem, ob das Lösungsmittel ein reduzierender Stoff ist oder nicht, das Gleichgewicht zu zwei intakten Benzolringen (nach rechts) oder zum kondensierten System verschoben (nach links).

Auf diese Weise wird die gleichzeitige Reaktion der Meso-Kohlenstoffatome erklärt, ohne daß eine direkte Bindung beider angenommen wird. Die Spannung, die durch die Reduktion eines der beiden entsteht, überträgt sich im mittleren Ring infolge Elektronenverschiebung auf das symmetrisch (in Parastellung) gelegene Atom und läßt dort die Reaktion eintreten.

Wird am Naphthalin eine Hydrierung vorgenommen, so erhält man zunächst das $\alpha_1 \alpha_2$-Dihydroderivat.[1] Aus der Darstellung (Fig. 24) geht hervor, daß bei Anlagerung zweier Wasserstoffatome an die α-Stellen ein intakter Benzolring entsteht und beide β-Kohlenstoffe eine Doppelbindung formieren. Bei Anlagerung in den $\beta_1 \beta_2$-Stellungen müßten hingegen Umlagerungen stattfinden, die sämtliche Benzolbindungen zu einfachen und Doppelbindungen umbilden (Fig. 24). Die Einfachheit des Bindungsvorganges im ersten Falle gegenüber dem zweiten ist die Ursache für die stärkere Reaktionsfähigkeit der $\alpha_1 \alpha_2$-Kohlenstoffatome.

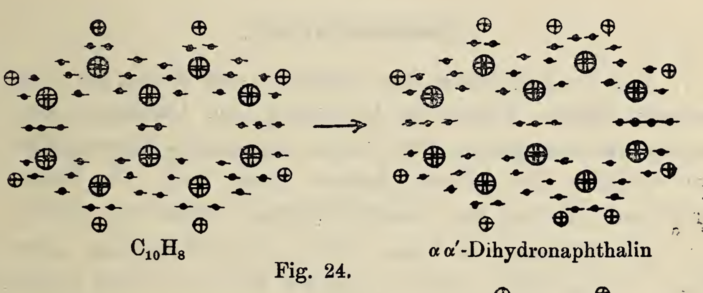
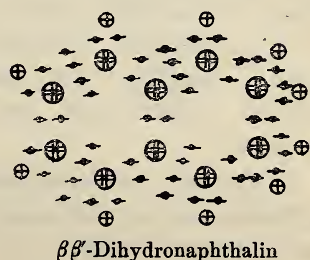


Fig. 24.



Die Ableitung der Ortho- und Meta-Reaktionen am Benzol und die Substitutionen am Naphthalin auf Grund der gewählten Annahmen wird in einem weiteren Aufsatze versucht werden. Insbesondere ist es auch möglich, durch Benutzung der Dissoziationskonstanten der Säuren die oben angenommene regelmäßige Elektronenlagerung für diejenigen Verbindungen zu modifizieren, in

[1]) Bamberger, *Ann. d. Chemie* 1 (1890), 257.

denen Elemente wie O, N, S, Cl Verschiebungen und damit Abänderungen der Reaktionsfähigkeit bewirken.

Mit Hilfe der entwickelten Anschauung verschwindet auch die Schwierigkeit, die der Einzelkraftvorstellung in der Erklärung des Substitutionsvorganges erwuchs. Die Annahme von vorübergehend freien Radikalen oder von Zwischenverbindungen mit mehr als vierwertigem Kohlenstoff erscheinen beide teilweise richtig. Denn in unserer Formulierung sind die Wasserstoffatome gleichzeitig durch mehrere Elektronen gebunden, von denen zunächst eins zur Substitution frei verfügbar werden kann, ohne daß die gesamte „Valenzeinheit" frei wäre, und den neuen Substituenten teilweise binden. Nacheinander bringen die Elektronen, die an der „Valenzeinheit" wirksam sind, den Substituenten in Bindung. Der Unterschied zu den Ionenreaktionen tritt somit klar hervor.

Den homöopolaren Verbindungen ist somit eine andersgeartete Struktur und Reaktionskinetik zugeschrieben worden als jene, die von W. Kossel für heteropolare entwickelt worden ist, ohne daß dessen wesentliche Atomvorstellungen geändert worden sind.

Zusammenfassung.

1. Die Unstetigkeiten der Schmelz- und Siedepunkte in den homologen Reihen werden in Beziehung zum Oszillieren der Verbrennungswärmen gesetzt und durch Symmetrie-Eigenschaften der Gitter erklärt. Sie können deshalb nicht mehr als Beweis für heteropolare Bindung der Kohlenstoffatome angesehen werden.

2. Die Bildung von Ionen wird auf die Fähigkeit einer Verbindung zurückgeführt, sich in kleinere Teile mit einer beschriebenen, den Edelgasen verwandten Elektronenanordnung spalten zu können. Innerhalb der komplexen Ionen und der nichtdissoziierbaren Verbindungen wird ein ähnlicher Elektronenbau angenommen.

3. Es wird die Bindungsweise des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, den Halogenen und Kohlenstoff entwickelt und mit physiko-chemischen Tatsachen belegt.

4. Die Doppelbindung wird als Elektronenellipse um zwei Kohlenstoffatome aufgefaßt. Beweise bilden optische Tatsachen und das paramagnetische Verhalten. Es gelingt, die Theorie der Partialvalenzen abzuleiten.

5. Die Benzolformeln J. STARKS und H. KAUFMANNS werden aus den Darstellungen abgeleitet. Darüber hinaus ergeben sich Erklärungen für Reaktionen und Substitutionen am Naphthalin und Anthracen.

Greifswald, *Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität. Mai 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1921.

Bemerkungen zur Perchloratbestimmung nach Rothmund.

Von Fritz König.

Seit der Entdeckung von Rothmund[1]), daß Überchlorsäure durch Kochen mit Titanosulfat in saurer Lösung quantitativ zu Chlorwasserstoffsäure reduziert wird, sind wir im Besitze einer brauchbaren maßanalytischen Methode zur Bestimmung von Perchloraten. Ich möchte im Folgenden einige Vereinfachungen des Verfahrens mitteilen.

Zunächst habe ich gefunden, daß die von Rothmund angewandte Vorsichtsmaßregel, während der Reduktion Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch den Kolben zu leiten, überflüssig ist, wenn man durch Aufsetzen eines langen, engen Glasrohres auf den Rückflußkühler die Zirkulation der Luft im Kolben verhindert. Als Kolben nehme ich einen 200 ccm-Meßkolben, dessen Hals oben zum bequemen Abspritzen des — eingeschliffenen — Kühlers trichterförmig erweitert ist.

Nach beendeter Reduktion muß der Überschuß von Titanosulfat zu Titanisulfat oxydiert werden. Rothmund verwendet hierzu Permanganat. Dieses stellt jedoch unter Umständen eine Fehlerquelle dar, weil es auch die gebildete Chlorwasserstoffsäure merkbar angreift, wenn nicht ein hinreichend großer Überschuß von Mangansulfat zugegen ist. Auf jeden Fall ist es einfacher, sicherer und billiger, statt des Permanganats Ferriammonsulfat als Oxydationsmittel zu verwenden, zumal man dieses Reagenz sowieso zur Rücktitration des Silbernitrats bei der Chlorbestimmung nach Volhard zusetzen muß.

Die Herstellung der Titanosulfatlösung gestaltet sich einfacher, seitdem die Firma E. de Haën wasserlösliches Titanisulfat in Teigform in den Handel bringt. Dieses wird elektrolytisch unter Verwendung von Bleielektroden reduziert.[2])

---

[1]) *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 108.

[2]) Siehe Dietheim u. Foerster, *Z. phys. Chem.* 62 (1908), 132.

Soest, *Laboratorium der Accumulatorenfabrik Wilhelm Hagen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1921.

Uber die Calciumsilicide.

Von Lothar Wöhler und F. Müller.

Ältere Untersuchungen über die Calciumsilicide von F. Wöhler[1]), de Chalmot[2]), Moissan und Dilthey[3]), Tamaru[4]), Eichel[5]), Goldschmidt[6]), Baraduc und Muller[7]) berichten durchwegs von einem Calciumsilicid der Zusammensetzung $CaSi_2$, ähnlich dem Calciumcarbid, CaC_2.

Die Existenz zweier verschiedener Calciumsilicide wird zum erstenmal von Le Chatelier[8]) vermutet und bald darauf von Hackspill[9]) nachzuweisen versucht, der außer dem bereits bekannten Disilicid $CaSi_2$ noch ein Silicid der Formel Ca_3Si_2 beschreibt.

Ebenfalls zwei Silicide fanden Kolb und Formhals[10]) durch Schmelzen von Calcium und Silicium im Wasserstoff. Sie geben für ihre Verbindungen die sehr komplizierte Zusammensetzung an Ca_6Si_{10} und $Ca_{11}Si_{10}$, ohne daß aber Darstellung und Analysenmethoden eindeutig begründend wären. Die Existenz zweier Silicide $CaSi_2$ und Ca_3Si_2 konstatieren schließlich auch A. Burger[11]) und Hönigschmid.[12])

Da die Calciumsilicide als Ausgangsprodukte für später zu beschreibende andere Verbindungen benötigt wurden, so sollen nachstehend zunächst ihre Darstellung, Zusammensetzung und Eigen-

---

[1]) F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **125** (1863), 225; **127** (1863), 257.

[2]) De Chalmot, *Am. chem. Journ.* 18 (1896), 314; Jacobs und Bradley, *Chem. News* 82 (1900), 149.

[3]) Moissan u. Dilthey, *Compt. rend.* **134** (1908), 503.

[4]) Tamaru, *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 81.

[5]) Eichel, Diss. Dresden 1909.

[6]) Th. Goldschmidt, D.R.P. 199, 193, 204, 567 (1907); s. a. *C. B.* 1919, II, 1707 u. D.R.P. 206, 785 (1908).

[7]) Baraduc u. Muller, *Rev. Mit.* 7 (1910) 825; D.R.P. 210, 216 (1909).

[8]) Le Chatelier, *Bull. soc. chim.* **17** (1897), 793.

[9]) Hackspill, *Bull. soc. chim.* **3** (1908), 619.

[10]) Kolb und Formhals, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 342.

[11]) Burger, Dissertation, Basel 1907.

[12]) Hönigschmid, *Monatshefte* **30** (1909), 497.

schaften beschrieben werden, ihre Beziehungen zueinander und die Widersprüche der Literaturangaben Aufklärung finden.

Die Ausgangsmaterialien.

Um zu möglichst reinen Produkten zu gelangen, wurde, wie schon von Kolb und Formhals und von Eichel versucht, die Silicide durch Zusammenschmelzen der einzelnen Komponenten zu erhalten. Das Calcium war ein sehr reines Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt. Es wurde in feinste Späne gedreht, unter wasserfreiem, reinstem Benzol aufbewahrt. Kurz vor der Benutzung wurde eine kleine Menge entnommen, im Vakuumexsikkator durch Evakuieren bei Erwärmen getrocknet und in einer Stickstoffatmosphäre so fein als möglich in der Reibschale zerstoßen. Die Analyse ergab 99,3 % Ca und 0,6 % Fe als Verunreinigung. Späterhin wurden Calciumspäne von den elektrochemischen Werken Bitterfeld verwandt mit nur 85 % Ca. Als Verunreinigungen waren hier rund 5 % $CaCl_2$, 2 % $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und 8 % CaO vorhanden. — Das zu dem Schmelzen verwandte Silicium wurde von uns nach Kühne[1]) hergestellt, der besten Darstellungsmethode, aus Sand, Aluminium und Schwefel im Verhältnis 3,6 : 4 : 5, indem man die ganze Masse im hessischen Tiegel vermittelst eines Zündkanals aus Magnesiumpulver durch Zündschnur zur plötzlichen Reaktion bringt. Nach Abkühlen der Siliciumschmelze wurde der Regulus grobmechanisch gesäubert, kurz mit Wasser und dann länger mit Salzsäure behandelt. Unter Schwefelwasserstoff- und Aluminiumhydroxydbildung zerfiel er in kleinere Stücke, die dann nach vorläufigem Trocknen im Mörser feinst pulverisiert wurden. Da das zur Darstellung verwandte Aluminium 1,5—2 % Eisen enthielt, fand sich auch im Silicium ein großer Teil dieses Eisens wieder, und zwar als Ferrosilicium Fe_2Si.[2]) Um es möglichst zu entfernen, wurde tagelang mit konzentrierter Salzsäure ($s = 1{,}19$) gekocht, bis sich in derselben keine merklichen Mengen von Eisen mehr nachweisen ließen. Durch nachheriges Abrauchen mit Flußsäure gelang es, ein sehr reines Produkt zu erhalten. Silicium verflüchtigt sich hierbei nicht, Ferrosilicium und Aluminiumsilicid werden langsam zersetzt.

Um das Silicium auf Kieselsäuregehalt zu prüfen, wurde nach Limmer[3]) das Silicium bei Rotglut durch reines, absolut trockenes

---

[1]) Kühne, D.R.P. 147, 871 (1903).

[2]) Lebeau, *Compt. rend.* **148** (1909), 43.

[3]) Limmer, *Chem. Ztg.* 1908, 32, 42, 91.

Chlor verbrannt. Der weiße Kieselsäurerückstand erweist sich nach abermaligem Behandeln mit Chlor als gewichtskonstant. Sauerstofffreies Chlor läßt sich nach L. Wöhler und S. Streicher[1]) herstellen, wenn man kein flüssiges Chlor hat, aus gefälltem Braunstein und kalter Salzsäure. Der Siliciumdioxydrückstand in dem zu verwendenden Silicium betrug 1,35 %.

Die Gesamtanalyse ergab hiernach:

98,02 % Si, 1,35 % SiO_2, 0,28 % Fe u. Al,
0,19 % unaufschließbarer Rückstand = 99,84 %.

Das spezifische Gewicht dieses Siliciums wurde zu 2,329 bestimmt.

Die Versuchsbedingungen. Bei Vorversuchen trat merkwürdigerweise beim Einführen von Calcium und Silicium (im atomaren Verhältnis 1 : 1 und auch 1 : 2 gemischt) im Magnesiaschiffchen in den auf 1050° elektrisch angeheizten Platinofen in Luft überhaupt keine nennenswerte Reaktion ein. Das Calcium verbrannte lediglich zu Calciumoxyd, während die Hauptmenge des Siliciums unverändert zurückblieb. Versuche, das Calcium in verschiedenster Teilchengröße — von kleinen Blöckchen bis zu feinst zerriebenen Spänen — kürzere oder längere Zeit mit Siliciumpulver in Reaktion zu bringen, blieben stets ergebnislos infolge der Bildung von Calciumoxyd als schützende Schicht. Es erwies sich, wenigstens für kurze Schmelzdauer, Kohlendioxyd an Stelle von Luft viel brauchbarer, da es erst bei längerer Reaktionsdauer einzuwirken beginnt unter Bildung von Siloxykon SiOC.[2])

Es wurde daher trockenes Kohlendioxyd in langsamem Strom während des Schmelzprozesses durch das Rohr geleitet. Nach kurzem Vorwärmen des Magnesiaschiffchens mit den Schmelzkomponenten im vorderen Teil des Röhrenofens wurde es rasch in die Mitte des Ofens eingeführt. Nach etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Minute trat heftiges, von lebhaftem Spritzen und Temperaturanstieg begleitetes Schmelzen ein, worauf das Schiffchen sofort ans Ende des Rohres durchgestoßen und dadurch die Schmelze abgeschreckt wurde. Das Reaktionsprodukt hatte häufig einen weißen Anflug von Calciumoxyd, bzw. bei längerem Verweilen auf hohen Temperaturen von Calciumsilikat, zeigte blasiges Aussehen und zerfiel beim kräftigen Zerstoßen leicht in kleine Kristallblättchen von metallisch glänzendem Bruch.

---

[1]) Wöhler und Streicher, *Ber.* **46** (1913), 1596.

[2]) Schützenberger und Colsen, *Compt. rend.* **92** (1881), 1508.

Die Analysenmethode. Zur Analyse wurde die Methode von Moissan (l. c.) im großen und ganzen angewandt. Das feinst gepulverte Silicid wurde in einer hochwandigen, mit einem Uhrglas bedeckten Platinschale mit verdünnter Salzsäure übergossen. Je nach der Art der vorliegenden Silicide trat Zersetzung unter Gasentwicklung mit kleinen explosionsartigen Feuererscheinungen ein oder ein ruhigeres Lösen ohne Bildung eines selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffs, lediglich unter Zurücklassung eines gelben kristallinen Körpers, eines sogenannten Silikons. Nach nahezu vollständiger Zersetzung in der Kälte wurde die ganze Flüssigkeitsmenge auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit Flußsäure das gebildete Siliciumdioxyd entfernt, mit konzentrierter Schwefelsäure wie üblich die Flußsäure vertrieben und dann in wenig Wasser aufgenommen und zwar, um die Löslichkeit des Calciumsulfats zu erhöhen unter Chlorammonzugabe und schwachem Erwärmen auf ca. 40°. Nach vollständiger Lösung des Calciumsulfats wurde von dem unverbundenen elementar zurückgebliebenen Silicium abfiltriert, dieses geglüht und gewogen. Im Filtrat wurde zunächst das verunreinigende Eisen und Aluminium zusammen als Hydroxyd mit Ammoniak abgeschieden, und sodann das Calcium als Oxalat gefällt und als Calciumoxyd bestimmt. Um den Gesamtsiliciumgehalt des Silicids zu bestimmen, wurde dieses im Silber- oder Nickeltiegel mit Alkalicarbonat und Kalisalpeter aufgeschlossen oder mit festem Ätznatron geschmolzen und das gebildete Siliciumdioxyd in der üblichen Weise bestimmt. Da zur Beseitigung des beim Schmelzprozeß gebildeten Calciumoxyds keine chemischen Trennungsmethoden sich anwenden ließen, so wurden sorgfältig aus dem Schmelzprodukt solche Teile mechanisch ausgelesen, die dem Augenschein nach calciumoxydfrei waren.

Das Calciummonosilicid: CaSi oder Ca_2Si_2.

Die Literatur der Calciumsilicide, vor allem auch die Untersuchungen der Schmelz- und Erstarrungskurven von Calcium-Siliciummischungen durch Tamaru (l. c.) sprechen fast durchgehend nur von dem Calciumdisilicid $CaSi_2$, dem Analogon zum Calciumcarbid CaC_2. Zwar ist auch, wie eingangs angedeutet, mehrfach die Rede von einem Silicid, das siliciumärmer ist, als Disilicid, $CaSi_2$, doch ist ein Körper von wohldefinierter Zusammensetzung bisher nicht gefunden worden.

Die folgenden Versuche zeigen, daß der einfachste Weg der Herstellung der Silicide, nämlich der aus den reinen Komponenten zur geraden Bildung eines Monosilicids CaSi führt. Es hat sich nämlich die überraschende Tatsache ergeben, daß man Calcium und Silicium in fein gepulvertem Zustand und unter Anwendung eines nicht zu großen Siliciumüberschusses bei möglichst raschem Erhitzen auf helle Rotglut zur Reaktion bringen kann, so daß beim raschen Abkühlen der Schmelze ein gut charakterisiertes Silicid gewonnen wird, das sich in seinem chemischen Verhalten von Calciumdisilicid

vollkommen unterscheidet und ein einfachstes Monosilicid von der Formel CaSi oder Ca_2Si_2 ist.

Erhitzte man Calcium und Silicium im Atomverhältnis 1 : 1 im Magnesiaschiffchen bei 1050° in einer Kohlendioxydatmosphäre im Quarzrohr, so trat nach ca. 1/4 Minute heftige Reaktion ein, durch Spritzen, Zischen und Erglühen der Reaktionsmasse zu erkennen. Das Schiffchen wurde nach der Reaktion sofort in das kalte Ende des Rohres gestoßen. Beim Pulvern zerfiel die Masse leicht in kleine metallisch glänzende Blättchen und auch große schöne Kristalle. Derselbe Befund zeigte sich aber auch stets, wenn mehr Silicium (bis zu 100 % Überschuß, bezogen auf Ca : Si = 1 : 1) angewandt wurde. Die folgenden Analysen geben einen Überblick der Ergebnisse bei den einzelnen Schmelzversuchen.

Für Ca_2Si_2 ber.: 58,55 % Ca; für $CaSi_2$ ber.: 41,45 % Ca.

Tabelle 1.

	angew. Subst.	unverbund. Si		Eisen			g CaO	% Ca bez. auf rein. Silicid
	g	g	%	g Fe_2O_3	% Fe	Fe_2Si	gef.	
		Schmelzen von Ca und Si im Verhältnis 1 : 1.						
1	0,1044	0,0077	7,37	0,0031	2,24	2,81	0,0794	58,55
2	0,3012	0,0053	1,76	0,0026	0,62	0,74	0,2435	59,2
		Schmelzen von Ca und Si = 1 : 1,5.						
3	0,3044	0,0133	4,37	0,0030	0,72	0,90	0,2389	59,16
4	0,3016	0,0147	4,84	0,0026	0,63	0,79	0,2330	58,46
		Schmelzen von Ca und Si = 1 : 2.						
5	0,2979	0,0278	9,14	0,0032	0,83	1,04	0,2184	58,27
6	0,2969	0,0276	9,20	0,0033	0,83	1,04	0,2197	58,43

Wie aus den angeführten Zahlen zu ersehen, bildet sich stets ein Produkt, das nach seiner Zusammensetzung reines Monosilicid, Ca_2Si_2, ist. Die Gesamtanalyse eines Schmelzproduktes mit 58,45 % Ca (bezogen auf Reinsilicid), 1,05 % Fe und 10,3 % freies Si ergab bei der Siliciumbestimmung in schmelzendem Alkali 0,4001 g SiO_2 = 0,1878 g Gesamtsilicium. Nach Abzug von 10,3 % unverbundenen Siliciums bleiben 0,1466 g Si in 0,3588 g Reinsilicid = 40,86 % Si (berechneter Siliciumgehalt von Ca_2Si_2 = 41,45). Der Siliciumgehalt entspricht also ebenfalls der Formel des Monosilicids.

Das spezifische Gewicht des neu dargestellten Monosilicids wurde etwas größer als dasjenige des elementaren Siliciums gefunden. Nach der Schwebemethode in Bromoformbenzol ergab sich

dafür $s_{16} = 2,346$ als Mittelwert unter Berücksichtigung der kleinen Menge unverbundenen Siliciums, das sich bei dem Monosilicid befand.

Fast alle verdünnten Mineralsäuren zersetzen es lebhaft unter Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff und unter Zurücklassen eines weißen schlierigen Kieselsäurehydrats. Konzentrierte Säure ruft im allgemeinen nur eine langsame Wasserstoffentwicklung hervor. Von kaltem Wasser wird es ganz langsam angegriffen, rascher jedoch von heißem Wasser und von Ammoniakwasser. In Essigsäure löst es sich merkwürdigerweise fast ohne jegliche Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Alkalien und Soda bewirken kräftige Wasserstoffentwicklung. Das Verhalten des Monosilicids zu verdünnter Salzsäure muß besonders hervorgehoben werden. Während das Disilicid, im Gegensatz zu diesem jetzt als neu charakterisierten Monosilicid, in Salzsäure sich stets nur unter Bildung eines gelben Körpers, des sogenannten Silikons, löst ohne Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff, bietet Monosilicid dabei kleine Verpuffungen, von Feuerscheinung begleitet. Trocknes Salzsäuregas greift das Monosilicid erst bei Rotglut unter Bildung von Tetra- und Trichlormonosilan an.

Bei der eben beschriebenen Herstellung kann man übrigens deutlich beobachten, daß durch die auftretende Reaktionswärme die Temperatur des Reaktionsproduktes sehr stark ansteigt. Es gerät in Weißglut und ist nach dem Erkalten hart, d. h. aus dem Schmelzfluß erstarrt. Die Notwendigkeit hoher Temperatur zu seiner Bildung erhält eine experimentelle Stütze dadurch, daß es gelang zu zeigen, daß Zusätze, welche die Reaktionstemperatur herabdrücken, wie z. B. Silicium in großem Überschuß, die Bildung von Monosilicid, wenigstens in reinem Zustand, verhindern. Durch diese Erklärung läßt sich auch die Tatsache deuten, daß das Schmelzprodukt in seiner Zusammensetzung sich immer mehr dem Disilicid nähert, in je gröberem Zustand die Komponenten sich befinden. Die Reaktionsmasse reagiert dann langsamer, so daß ein Teil der Reaktionswärme abgestrahlt wird, und dadurch die Temperatur so weit sinkt, daß Monosilicid überhaupt nicht, oder nur in geringer Menge gebildet wird. Es entstehen Produkte, die sich dem Disilicid, $CaSi_2$, in ihrer Zusammensetzung nähern. Es wurden versuchsweise Schmelzen ausgeführt in der Zusammensetzung $Ca:Si = 1:1$, die in feinpulverigem Zustande stets reines Monosilicid liefern,

bei grober Beschaffenheit der Komponenten jedoch Produkte ergaben, die sich mit einem Calciumgehalt von 45—50% schon verhältnismäßig stark dem Disilicid, $CaSi_2$, genähert hatten bei gleichzeitiger Anwesenheit von mehr oder weniger Monosilicid.

In folgenden Tabellen seien die Ergebnisse dieser Versuchsschmelzen angegeben.

Tabelle 2.

Ca_2Si_2 ber. 58,55% Ca. $CaSi_2$ ber. 41,4% Ca.

	angew. Subst.	unverbund. Si		Eisen			g CaO	% Ca bez. auf rein.
	g	g	%	g Fe_2O_3	% Fe	% Fe_2Si	gef.	Silicid
Calcium und Silicium grobkörnig, im Verhältnis Ca:Si = 1:2 Atom.								
7	0,3033	0,0393	12,96	0,0038	1,00	1,25	0,1856	51,28
8	0,3072	0,0404	13,15	0,0040	1,05	1,32	0,1900	52,58
Ca und Si = 1 : 3.								
9	0,3050	0,0405	13,28	0,0034	0,90	1,13	0,1790	46,81
10	0,4224	0,0534	12,64	0,0073	1,36	1,71	0,2493	49,12
Ca und Si = 1 : 4.								
11	0,3001	0,1419	47,3	0,0025	1,11	1,39	0,1111	50,90
12	0,3062	0,1410	46,1	0,0028	1,19	1,49	0,1142	50,15

Wie man sieht, fällt der Calciumgehalt bzw. der Gehalt an Monosilicid mit steigendem Silicium und es bildet sich allem Anschein nach daneben Disilicid, $CaSi_2$. Darauf weist auch das stärkere Auftreten von gelbem Silikon und das allmähliche Verschwinden von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff beim Behandeln mit Salzsäure hin. Danach erscheint also das Monosilicid als das bei höherer Temperatur entstehende Reaktionsprodukt zwischen Calcium und Silicium.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich weiter, daß es durch Schmelzen der Komponenten, Calcium und Silicium, leicht gelingt, Monosilicid, Ca_2Si_2, zu erhalten, daß aber selbst bei Anwendung eines sehr großen Siliciumüberschusses Disilicid, $CaSi_2$, wenigstens rein nicht entsteht, höchstens Gemische mit wechselndem Gehalt an Monosilicid und Disilicid erhalten werden. Monosilicid ist daher das Primärprodukt der Reaktion. Für die Existenz eines besonders charakterisierten, in der Zusammensetzung etwa zwischen Mono- und Disilicid liegenden Silicids konnten keine besonderen Anhaltspunkte gefunden werden.

Anscheinend haben auch Kolb und Formhals (l. c.) Monosilicid in ihren Schmelzen erhalten, das ihnen aber infolge ihrer

Analysenmethode entging. Ihr Silicid der komplizierteren Formulierung $Ca_{11}Si_{10}$ war augenscheinlich ein durch Calciumüberschuß etwas verunreinigtes Monosilicid.

Das Calciumdisilicid, $CaSi_2$.

Da auf dem Wege des einfachen Zusammenschmelzens von Calcium und Silicium nach den oben angeführten Versuchen nicht zu reinem Disilicid zu gelangen war, so mußte zu seiner Reindarstellung ein anderer Weg eingeschlagen werden. Es ist bekannt, daß Kohlepulver mit Calciumhydrid, CaH_2, schon bei 700—800° unter teilweiser Carbidbildung reagiert:

$$CaH_2 + 2\,C = CaC_2 + H_2\,.$$

Nach Moissan[1]) erfolgt bei 700—800° zwischen Calciumhydrid und Silicium noch keine Reaktion. Es schien jedoch ein ähnlicher Vorgang bei höheren Temperaturen nicht ausgeschlossen.

Es wurde also zunächst Calciumhydrid hergestellt durch Erhitzen von Calciumspänen im Eisenschiffchen auf nahezu 1000° in ganz trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff. Silicium allein verändert sich, wie zuvor nachgewiesen wurde, in Wasserstoff bei 1000—1100° bei kurzer Erhitzungsdauer nicht. Wurde jedoch Calciumhydrid mit viel Silicium innig vermengt und 3 Stunden lang in Wasserstoff bei 1000—1010° erhitzt, so war nach dieser Zeit etwa ein Drittel des Siliciums mit Calciumhydrid in Reaktion getreten und zwar unter Disilicidbildung $CaSi_2$. Bei 1000° ist das Calciumhydrid in Wasserstoff von einer Atmosphäre noch beständig, da nach Moldenhauer und Roll-Hansen[2]) der Dissoziationsdruck des Calciumhydrids bei 1027° erst 705 mm beträgt. Bevor die so gewonnenen Reaktionsprodukte analysiert wurden, mußten sie mit absolutem Alkohol von dem überschüssigen Calciumhydrid befreit werden, das nach Lengyel[3]) von wasserfreiem Alkohol unter Bildung von Calciumalkoholat lebhaft zersetzt wird. Nach Dekantieren und Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd konnte das Reaktionsprodukt analysiert werden. Die Zusammensetzung ist aus Tabelle 3 (13, 14) ersichtlich. Danach reagiert Calciumhydrid mit Silicium bei etwa

---

[1]) Moissan, *Compt. rend.* 127 (1898), 32.

[2]) Moldenhauer und Roll-Hansen, *Z. anorg. Chem.* 82 (1913), 130.

[3]) Lengyel, *Math. naturw. Ber. Ungarn* 14 (1898), 180.

1000^0 unter Bildung des beständigen Calciumdisilicids nach der Gleichung:

$$CaH_2 + 2\,Si = CaSi_2 + H_2.$$

Hiernach mußte das nur bei hoher Temperatur zu gewinnende Calciummonosilicid in Wasserstoff ebenfalls durch Reaktion mit demselben das Disilicid erzeugen.

Zu diesem Zweck wurde Monosilicid mit 10,3 % unverbundenem Silicium im Nickelschiffchen 5 Stunden lang bei 1000—1010° in trocknem Wasserstoffstrom erhitzt. Nach dem Erkalten in Wasserstoff zeigte die Masse einen geringen weißen Anflug, der wohl aus Calciumhydrid bestand und deswegen abgekratzt und entfernt wurde. Nach vollkommener Reinigung von Calciumhydrid mit absolutem Alkohol ergab die Analyse bei häufiger Wiederholung des Versuchs jedesmal in der Tat fast reines Disilicid, $CaSi_2$ (Tabelle 3, 15—17), bei Anwendung reinen Monosilicids eine sehr einfache Darstellung des Disilicids.

Tabelle 3.

	angew. Subst.	unverbund. Si		Eisen			g CaO	% Ca bez. auf rein. Silicid
	g	g	%	g Fe_2O_3	% Fe	% Fe_2Si	gef.	
13	0,1859	0,1236	66,4	—	—	—	0,0370	42,40
14	0,2300	0,1540	67,0	—	—	—	0,0456	42,83
15	0,2286	0,0056	2,45	0,0050	1,57	1,97	0,1317	43,05
16	0,3000	0,0083	2,8	0,0044	1,32	1,38	0,1690	41,95
17	0,3044	0,0087	2,86	0,0044	1,30	1,30	0,1697	41,6
18	0,4336	0,2100	48,5	0,0036	1,13	1,42	0,1274	41,3
19	0,6512	0,3169	48,8	0,0064	1,34	1,68	0,1896	41,45

Berechnet f. $CaSi_2$: 41,45 % Ca.

Die kleinen Unstimmigkeiten im Calciumgehalt sind vermutlich auf geringe, nicht entfernbare Reste des weißen Beschlages zurückzuführen.

Beim Behandeln des Monosilicids mit Wasserstoff vollzieht sich also die Reaktion:

$$Ca_2Si_2 + H_2 = CaSi_2 + CaH_2.$$

Dazu wurde weiter beobachtet, daß beim Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Monosilicid, das noch freies elementares Silicium enthielt, der Siliciumgehalt sich mit der Länge der Reaktionsdauer verringerte. So ging er, wie aus Tabelle 3 ersichtlich, von dem erwähnten Anfangsgehalt von 10,3 % bei den Versuchen jeweils auf 2,45—2,86 % zurück. Es findet demnach noch eine weitere

Reaktion des gebildeten Calciumhydrids mit freiem Silicium nach der Gleichung statt:

$$CaH_2 + 2\,Si = CaSi_2 + H_2.$$

Auch die Produkte, die bei niedrigerer Reaktionstemperatur aus Calcium und Silicium mit reichlichem Siliciumüberschuß (Tabelle 2) entstehen, und die offenbar ein Gemenge von Mono- und Disilicid darstellen, ließen sich daher, wie zu erwarten, durch Erhitzen im Wasserstoff bei 1000—1010° in reines Disilicid überführen. Um aber das Herauslösen von Calciumhydrid durch Alkohol vollkommen zu umgehen, wurde zu diesen Reaktionsprodukten, welche durch Zusammenschmelzen von Calcium mit überschüssigem Silicium erhalten worden waren, noch weitere 50 °/₀ an reinem, feinst pulverisiertem Silicium, auf das Silicidgemenge bezogen, beigemengt, damit es im Sinne der Disilicidbildung aus Calciumhydrid und Silicium reagieren könne. In der Tat wurde nun nach fünfstündigem Erhitzen eines solchen Mono- und Disilicidgemenges mit einem analytisch festgestellten Gehalt von rund 50 °/₀ Calcium im Wasserstoff bei 1000—1010° reines Disilicid neben dem unveränderten Siliciumüberschuß erhalten (Tabelle 3, 18, 19).

Es ist hiermit eine neue und einfache Darstellungsmethode von Disilicid gegeben bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 1000—1010°, entweder aus Monosilicid allein oder aus einem Gemenge der beiden Silicide mit überschüssigem Silicium im Wasserstoffstrom.

Die Eigenschaften des Disilicids sind bereits bekannt. Nur eines bedarf noch einmal der ausdrücklichen Erwähnung, was bisher noch nicht erkannt werden konnte, weil Disilicid zumeist bisher nicht rein erhalten wurde, daß sich ganz reines Calciumdisilicid stets in verdünnter Salzsäure unter verhältnismäßig ruhiger Wasserstoffentwicklung und Bildung eines gelben Körpers, des sogenannten Silikons, löst, und niemals, entgegen anderen Literaturangaben, selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff dabei entwickelt.

Interessant war es nun, das von Hackspill als Ca_3Si_2 formulierte Silicid zu untersuchen, das nach Hönigschmid (l. c.) mit einem von Th. Goldschmidt technisch hergestellten, ca. 60 °/₀ Calcium enthaltenden Silicid identisch sein soll. In einem Eisenrohr wurde nach den Angaben Hackspills in einem Mantel von Calcium ein Gemisch aus fein verteiltem Calcium und Silicium rasch auf 1000° erhitzt, nachdem das Eisenrohr beiderseitig mit Asbest und Wasserglas zwecks Luftabschluß verschlossen war. Nach Abschrecken der

Reaktionsmasse durch rasches Herausziehen aus dem elektrischen Ofen zeigte das Produkt zwischen einer größeren Calcium- und Calciumoxydschicht kleine Kristalle. Beim Übergießen mit Salzsäure gab das Reaktionsprodukt neben der Wasserstoffentwicklung, von der Auflösung des metallischen Calciums herrührend, selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter Hinterlassung eines vollkommenen weißen Rückstandes.

Nach den Eigenschaften, die an dem reinen Monosilicid beobachtet wurden, stellt demnach auch das nach HACKSPILLscher Vorschrift gewonnene Silicid das Monosilicid dar. Zwar ergab die Untersuchung des Rohproduktes nach Tabelle 4 (20, 21) einen Calciumgehalt zwischen dem des Monosilicids und Tricalciumdisilicids, näher sogar dem des letzteren. Nach sorgfältiger Auslese aber der größten Kristalle und Behandeln dieses zu feinstem Pulver zerriebenen Silicids mit Zuckerwasser zur Calciumsaccharatbildung und nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen durch Evakuieren ergab dasselbe Produkt nach Analyse Nr. 22 und 23 eine Zusammensetzung, die in der Nähe derjenigen von Monosilicid liegt.

Tabelle 4.

	angew. Subst.	unverbund. Si		Eisen			g CaO	% Ca bez. auf rein. Silicid
	g	g	%	g Fe_2O_3	% Fe	% Fe_2Si	gef.	
20	0,1864	0,0089	4,77	0,0018	0,71	0,89	0,1623	65,92
21	0,1959	0,0089	4,55	0,0021	0,79	0,99	0,1718	66,31
22	0,3002	0,0363	12,0	0,0062	1,64	2,06	0,2220	61,22
23	0,3000	0,0370	12,31	0,0056	1,49	1,49	0,2219	61,45

berechnet Ca_2Si_2: 58,55 % Ca.

Die Ursachen dafür, daß die Analysendaten nicht reines Monosilicid ergaben, sind darin zu suchen, daß sich Calcium und Calciumoxyd nur schwierig durch Zuckerwasser umsetzen und herauslösen lassen. HACKSPILL hatte in seinem Reaktionsprodukt, für das er die Formel Ca_3Si_2 (mit 68,16 % berechnetem Calciumgehalt) aufstellte, 67,8 % Calcium gefunden. HÖNIGSCHMID dagegen fand bei der Untersuchung des GOLDSCHMIDTschen Silicides nur 64,9 und 66,2 % Calcium. Schon die starken Differenzen dieser Analysenergebnisse stellen die Existenz des Silicides Ca_3Si_2 in Frage. Allem Anschein handelt es sich sowohl bei dem HACKSPILLschen als auch bei dem GOLDSCHMIDTschen Produkt nur um ein durch elementares Calcium bzw. durch Calciumoxyd — infolge Anwendung großen Überschusses — verunreinigtes Monosilicid.

Die thermochemischen Verhältnisse der Calciumsilicide.

Bei der Besprechung der Darstellung des Calciummonosilicids aus den Elementen wurde erwähnt, daß nur dann das Monosilicid rein, d. h. frei von Disilicid zu erhalten ist, wenn der verdünnende Siliciumüberschuß nicht allzu groß und die Verteilung der Reaktionskomponenten zwecks lebhaftester Reaktion sehr fein ist. Es wurde daraus vermutet, daß hohe Temperatur das Entstehen und die Beständigkeit des Calciummonosilicids begünstigt, daß also das Monosilicid bei höherer Temperatur, das Disilicid dagegen bei niederer Temperatur entsteht. Das Verhältnis der beiden Silicide zueinander sollte durch Bestimmen der Verbindungswärmen aufgeklärt werden, da das erst bei höherer Temperatur — endotherm — entstehende Produkt geringere Bildungswärme besitzt als das schon bei niederen Temperaturen beständige. Es war zu vermuten, daß aus Calciumdisilicid und elementarem Calcium unter Wärmeabsorption das Monosilicid sich bildet, und umgekehrt das bei hoher Temperatur entstandene Monosilicid bei tieferer Temperatur unter Wärmeabgabe in Calcium und Disilicid zerfällt. Die im folgenden aus den Verbrennungswärmen errechneten Bildungswärmen des Mono- und Disilicids aus den Elementen ergaben tatsächlich, daß dem Monosilicid eine geringere Bildungswärme zukommt als dem Disilicid.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Silicide wurde die Berthelot-Mahlerbombe benutzt, deren Boden, Wand und Deckel zum Schutz der Emaillierung mit ausgeglühtem Asbest gut ausgefüttert waren. Für sich allein verbrennen die Silicide in Sauerstoff auch unter Druck nicht, gut dagegen gemischt mit Kaliumchlorat. Schon durch Hammerschlag entzünden sich unter lebhafter Detonation feinst pulverisierte und vorsichtig vermengte Gemische der Silicide mit Kaliumchlorat. Zur Verbrennung wurden die einzelnen Substanzen so fein als möglich pulverisiert, gebeutelt, abgewogen und auf Glanzpapier mit einer Federfahne innig gemischt und in ein Asbesttiegelchen übergeführt, das zwischen den beiden, ebenfalls durch Asbest geschützten Polstäbchen der Bombe eingeklemmt war. Es wurde jeweils die zur Verbrennung gerade genügend Sauerstoff liefernde Menge Kaliumchlorat angewandt. Die Verbrennung verlief immer recht heftig, und die dabei entwickelten Temperaturen waren so hoch, daß das entstehende Calciumsilikat geschmolzen war.

Da die nach den angegebenen Methoden hergestellten Silicide stets kleinere Mengen elementaren Siliciums beigemengt enthielten, das weder auf mechanischem noch chemischem Wege von ihnen zu trennen ist, so mußte zunächst untersucht werden, wie sich dieses unverbundene Silicium bei der Verbrennung verhält. Es wurde deshalb erfolglos versucht, reines Silicium mit Kaliumchlorat zu verbrennen. Selbst Magnesiumzusatz im Verhältnis 1 : 1 läßt nur einen

kleinen Anteil Silicium verbrennen. Der größte Teil blieb außer Reaktion. Ähnliches hatte MIXTER[1]) schon festgestellt, der kristallisiertes Silicium mit Natriumperoxyd Na_2O_2 ohne Erfolg zu verbrennen versuchte.

Dagegen zeigte sich, daß bei der Verbrennung der Silicide beigemengtes elementares Silicium, falls es in geringer Menge, d. h. nach den angestellten Versuchen zu 5% vorhanden ist, mitverbrennt. Auch ein größerer Gehalt von elementarem Silicium bis zu ca. 25% kann, wie gefunden wurde, dabei mitverbrannt werden, falls durch entsprechenden Zusatz von metallischem Calcium Gelegenheit zur Silikatbildung gegeben wird. Das vollständige Mitverbrennen des freien Siliciums wurde jeweils so festgestellt, daß nach der Verbrennung das geschmolzene Endprodukt mit Flußsäure aufgeschlossen und darin auf schwarzgraues, in Flußsäure unlösliches Silicium gefahndet wurde. Bei den Verbrennungsprodukten des fast reinen Monosilicids war nach dieser Behandlung mit Flußsäure überhaupt nichts Unlösliches mehr festzustellen, auch wenn gar kein Calciummetall zur Verbrennung zugemischt war. Bei Disilicid verblieb ein schwarzer Rückstand von weniger als 1% elementares Silicium.

Das Monosilicid verbrennt anscheinend nach der Gleichung:

$$Ca_2Si_2 + 3O_2 = 2CaO + 2SiO_2 = 2CaSiO_3,$$

also unter Bildung von Calciummetasilikat. Bei der Verbrennung des Disilicids dagegen würde nach der Gleichung:

$$2CaSi_2 + 5O_2 = 2CaO + 4SiO_2 = 2CaSi_2O_5$$

ein kieselsäurereicheres Calciumsilikat entstehen, dessen Bildungswärme verschieden von der des Metasilikats und bisher nicht bekannt ist. Um daher das Calciumdisilicid zu demselben Endprodukt zu verbrennen wie das Monosilicid, wurde das Molgewicht Calciumdisilicid jeweils mit einem Atomgewicht Calcium und der entsprechenden Menge Kaliumchlorat innigst vermengt und dann verbrannt. Die der Reaktion zugrunde liegende Gleichung lautet dann ähnlich wie beim Monosilicid:

$$Ca + CaSi_2 + 3O_2 = 2CaO + 2SiO_2 = 2CaSiO_3.$$

Zunächst wurde die Verbrennungswärme des beizumengenden Calciums, das nur 85% reaktionsfähiges Metall hatte, ermittelt. Grobe Späne entzünden sich, selbst mit $KClO_3$ gemengt, gar nicht. Nur dann konnte vollkommene Verbrennung des Calciums bewirkt werden, wenn dasselbe in Form feinster Späne vorlag. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

---

[1]) MIXTER, *Centralbl.* 1907, II, 1480; s. a. v. WARTENBERG, *Centralbl.* 1912, II, 1095.

1. 0,2003 g Ca wurden mit 0,2066 g $KClO_3$ (98,8% $KClO_3$ + 1,2% KCl), d. i. 2,041 g Rein-$KClO_3$ und einem eisernen Zündungsdrähtchen von 0,0172 g Gewicht verbrannt. Im Verbrennungsprodukt fand sich keine Spur von Calciumperoxyd, das sich unter Umständen hätte bilden können, sondern nur Calciumoxyd, das mit Asbest zum geringen Teil verschmolzen war, und Kaliumchlorid. 2000 g Kalorimeterwasser zeigten eine korrigierte Temperaturerhöhung von 0,275° C, was bei einem Apparaturwasserwert von 360 g einer entwickelten Wärmemenge von 649 Cal. entspricht. Davon sind abzuziehen die Verbrennungswärme für den Zündungsdraht zu 27,5 Cal. und die Zersetzungswärme von $KClO_3$ zu 19,8 Cal., so daß bei der Verbrennung von 0,2003 g Ca 601,7 Cal. entstehen oder 120,0 Cal./g-Atom angewandten Metalls. Ein zweiter Versuch ergab 129,6 Cal., im Mittel 124,8 Cal./g Atom, d. i. umgerechnet auf reines Metall 146,9 Cal., was mit den bereits bekannten Werten übereinstimmt. Moissan fand 145 Cal., Guntz und Busset 151,9 Cal.

Das Calciummonosilicid enthält, wie bereits erwähnt, nur ganz geringe Mengen elementaren Siliciums. Es wurde deshalb nur mit der zur vollkommenen Verbrennung notwendigen Menge Kaliumchlorat gemischt und verbrannte jeweils glatt und restlos unter Bildung von Metasilikat. Die vollständige Bildung von Calciummetasilikat aber ergab sich daraus, daß das Verbrennungsprodukt, mit Wasser zerrieben, keine alkalische Reaktion zeigte, die bei Gegenwart von freiem Calciumoxyd festzustellen ist.

1. 0,3622 g Ca_2Si_2 (mit 3,6% unverbundenem Si und 96,4% Ca_2Si_2), verbrannt mit 0,6706 g $KClO_3$ (98,8% = 0,6626 g reines $KClO_3$) und 0,0138 g Eisendraht, zeigten bei 2000 g Kalorimeterwasser eine korrigierte Temperaturerhöhung von 0,719°, was bei einem Wasserwert von 346 g des Kalorimeters einer Wärmeentwicklung von 1686,8 Cal. gleichkommt. Davon gehen ab für Eisendrahtverbrennung 22,1 Cal., für $KClO_3$-Zerfall 64,4 Cal., für Si-Verbrennung 3,6% freies Silicium) 87,8 Cal., so daß bei der Verbrennung von 0,3492 g reines Ca_2Si_2 1512,5 Cal., entwickelt werden, d. i. für 1 Mol Ca_2Si_2 = 592,3 Cal.

2. 0,3053 g Ca_2Si_2 gleichen Produkts mit 0,558 g $KClO_3$ und 0,0142 g Eisendraht verbrannt, zeigten eine korrigierte Temperaturerhöhung von 0,570°, was einer Wärmeentwicklung von 1337,2 cal. entspricht. Davon gehen ab für Eisendrahtverbrennung 22,7 Cal., für $KClO_3$-Zerfall 53,5 Cal., für Si-Verbrennung 74,2 Cal., so daß bei der Verbrennung von 0,2943 g Rein-Ca_2Si_2 1186,8 Cal. entwickelt werden, d. i. für 1 Mol Ca_2Si_2 551,4 Cal., im Mittel 571,9 Cal.

Aus dieser gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme des Calciummonosilicids nach folgenden Gleichungen:

$2Ca + O_2 = 2CaO + 290$ Cal. (nach Moissan),

$2Si + 2O_2 = 2SiO_2 = 382$ Cal. (nach Mixter),

$2CaO + 2SiO_2 = 2CaSiO_3 + 66{,}2$ Cal. (nach Le Chatelier),

durch Addition:

$$2Ca + 2Si + 3O_2 = 2CaSiO_3 + 738{,}2 \text{ Cal.} \quad \text{(I)}$$

Gefundene Wärmetönung:

$$Ca_2Si_2 + 3O_2 = 2CaSiO_3 + 571{,}9 \text{ Cal.} \quad \text{(II)}$$

daraus (I—II) die Bildungswärme von Ca_2Si_2 aus den Elementen:

$$2Ca + 2Si = Ca_2Si_2 + 166,3 \text{ Cal.}$$

Bei der **Verbrennung des Calciumdisilicids** wurde, wie bereits erwähnt, dasselbe mit einer solchen Calciummenge gemischt, daß als Endprodukt aus dem Disilicid $CaSi_2$ und unverbundenem Silicium dasselbe Verbrennungsprodukt wie bei der Verbrennung von Monosilicid, nämlich Calciummetasilikat, entsteht.

1. 0,2 g $CaSi_2$ (mit 22,2 % Si und 77,8 % $CaSi_2$) ergaben bei der Verbrennung mit 0,1499 g Ca (85 %ig) und 0,6004 g $KClO_3$ (98,8 %ig, d. i. 0,5932 g Rein-$KClO_3$) und 0,0143 g Eisendraht bei 2000 g Wasser eine korrigierte Temperaturerhöhung von 0,632° C, was bei einem Wasserwert des Kalorimeters von 360 g einer Wärmetönung von 1491,5 Cal. entspricht.

Für die Verbrennung der 22,2 % unverbundenen Siliciums mit der entsprechenden Menge beigemengten 85 %igen Calciums zu $CaSiO_3$ sind davon abzurechnen:

für 0,074 g $Ca + O = CaO + 230$ Cal., für 0,0444 g $Si + O_2 = SiO_2 + 299,6$ Cal., für 0,1035 g $CaO + SiO_2 = CaSiO_3 + 61,2$ Cal., zusammen 591,3 Cal.; ferner für Eisendrahtverbrennung 22,9 Cal., für $KClO_3$-Zerfall 57,6 Cal., so daß bei der Verbrennung von 0,1556 g $CaSi_2$ und 0,0759 g Ca zu $CaSiO_3$ 819,7 Cal. frei werden, d. i. für 1 Mol Silicid $CaSi_2$ mit 1 g-Atom Calcium = 509,2 Cal.

2. 0,2 g $CaSi_2$ ergaben bei der Verbrennung mit 0,1499 g Ca (85 %ig) und 0,6013 g $KClO_3$ = 0,5941 g Rein-$KClO_3$) und 0,0136 g Eisendraht eine korrigierte Temperaturerhöhung von 0,625° C, entsprechend einer Wärmetönung von 1475 Cal.

Wie bei 1. sind für die Verbrennung von 22,2 % Si zu $CaSiO_3$ abzuziehen: 591,3 Cal., für Eisendrahtverbrennung und Chloratzerfall zusammen 670,8 Cal., so daß bei der Verbrennung von 0,1556 g reinen $CaSi_2$ und 0,0759 g Ca 804 Cal. frei werden, d. i. für 1 Mol $CaSi_2$ + 1 g-Atom Ca = 499,6 Cal. Eine dritte Bestimmung ergab unter völlig gleichen Bedingungen 519,0 Cal.

Als Mittelwert ergibt sich aus den drei Bestimmungen eine Wärmetönung von 509,3 Cal. gemäß der Gleichung:

$$Ca + CaSi_2 + 3O_2 = 2CaSiO_3 + 509,3 \text{ Cal.}$$

Die Bildungswärme des Calciumdisilicids berechnet sich aus den gefundenen Verbrennungswärmen nach folgenden Gleichungen:

	Ca (85 %ig) + O	= CaO + 124,8 Cal.	(beobachtet)
aus dem Silicid	Ca + O	= CaO + 145 Cal.	(Moissan)
	$2Si + 2O_2$	= $2SiO_2$ + 382 Cal.	(Mixter)
	$2CaO + 2SiO_2$	= $2CaSiO_3$ + 66,2 Cal.	(Le Chatelier)

durch Addition:

$$2Ca + 2Si + 3O_2 = 2CaSiO_3 + 718,0 \text{ Cal.} \qquad \text{(III)}$$

beobachteter Wert:

$$Ca + CaSi_2 + 3O_2 = 2CaSiO_3 + 509,3 \text{ Cal.} \qquad \text{(IV)}$$

Daraus (III—IV) die Bildungswärme des Calciumdisilicids aus den Elementen: $Ca + 2Si = CaSi_2 + 208{,}7$ Cal.

Nach den kalorimetrischen Untersuchungen ist also die Bildungswärme des Disilicids, $CaSi_2$, aus den Elementen mit 209 Cal. deutlich, und zwar um wenig mehr als 25 %, größer, als die des Monosilicids mit 166 Cal. Aus diesen Daten errechnet sich dann leicht die Umwandlungswärme bzw. Zerfallswärme des Monosilicids in Disilicid und Calcium nach der Gleichung

$$Ca_2Si_2 = CaSi_2 + Ca + 43 \text{ Cal.}$$

Das Disilicid entsteht danach unter Wärmeentwicklung aus dem Monosilicid. Es ist somit verständlich, daß das Monosilicid nur dann entsteht, wenn durch rasche Reaktion der Komponenten die zu seiner Beständigkeit notwendige hohe Temperatur in der Schmelze erreicht, und diese dann abgeschreckt wird. Ist dieses nicht der Fall, so zerfällt es, falls es als intermediäre Zwischenstufe mit der geringsten Energiedifferenz gegenüber den Ausgangsprodukten nach der Ostwaldschen Stufenregel entsteht, in seine Seitenstufen: Disilicid und Calcium. Diese exotherme Umwandlung des Monosilicids in Calciumdisilicid, d. h. des bei höherer Temperatur beständigen Körpers in ein bei niederer Temperatur beständiges anderes festes System unter Wärmeentwicklung ähnelt der exothermen Bildung des nur bei tiefer Temperatur beständigen Silbersubfluorids[1] aus Silberfluorid in Lösung und metallischem Silber, die oberhalb 90° endotherm wieder daraus entstehen, nur daß die Komponenten hier oberhalb des Umwandlungspunktes beständig sind, die Verbindung unterhalb, das Disilicid und Calciummetall aber unterhalb desselben, das Monosilicid oberhalb. Allerdings liegt hier kein festes System, sondern eine Schmelze vor.

Es ist daher wahrscheinlich, daß Monotropie, d. h. einseitige Umwandlung vorliegt, der Umwandlungspunkt also oberhalb des Schmelzpunkts der Silicide liegt, und sich das Monosilicid als Gleichgewichtsprodukt in der homogenen bivarianten Schmelze bildet: $Ca + CaSi_2 \rightleftharpoons Ca_2Si_2 - 43$ Cal., die mit steigender Temperatur immer mehr Monosilicid liefert. Durch Abschrecken nach eingetretener Reaktion wird dann das Gleichgewicht festgehalten und dadurch das Monosilicid gewonnen.

Nach Tamaru (l. c.) soll bei 990° der Zersetzungpunkt des festen Calciumdisilicids liegen und dieses oberhalb dieser Temperatur in

[1] L. Wöhler, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909) 65.

seine Elemente Calcium und Silicium zerfallen. Nach den vorliegenden Versuchen ist dies in der Schmelze nicht der Fall, da sie sich oberhalb 1000° unter starker Hitzeentwicklung noch zu Monosilicid energisch miteinander vereinigen, das aus der Schmelze durch Abschrecken in schönen Kristallen gleichbleibender atochiometrischer Zusammensetzung und charakteristischer Eigenschaft zu gewinnen ist. Trotzdem besitzt aber das Disilicid bereits bei 1000° einen merklichen Calciumdampfdruck und ist durch Abdissoziation von Calcium und dessen Verflüchtigung allmählich zu spalten, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurde eine kleine gewogene Menge Monosilicid 5 Minuten im Porzellanschiffchen eines Porzellanrohrs im Vakuum bei 1050° erhitzt. Da Calcium in der Luftleere bei den angewandten Temperaturen bereits einen beträchtlichen Dampfdruck hat, so wurde Verflüchtigung des nach der Gleichung $Ca_2Si_2 = CaSi_2 + Ca$ sich bildenden Calciums erwartet. Es zeigte sich jedoch nach vorgenommener Dissoziation nicht die nach der angeführten Gleichung zu erwartende Gewichtsabnahme, da das sich verflüchtigende Calcium sichtbar unter Schwarzfärbung mit der Glasur des Porzellanschiffchens reagierte. Es war aber auch weder ein Schmelzen noch ein Sintern der dissoziierenden Substanz im Schiffchen zu erkennen, so daß sich die Umwandlung von festem Monosilicid in festes Disilicid und Calciumdampf mit großer Geschwindigkeit vollzog, der umgekehrte Vorgang dagegen der Monosilicidbildung aus den Elementen im Schmelzfluß mit dadurch bedingter Verminderung der Calciumtension verläuft. Der Schiffcheninhalt ließ deutlich das Disilicid, das entstanden ist, identifizieren durch die typische Bildung von gelbem Silikon beim Übergießen mit Salzsäure. Die Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff beim Behandeln mit Salzsäure, die das Monosilicid charakterisiert, war vollkommen verschwunden. Es konnte ferner beobachtet werden, daß die Umwandlung des Monosilicids in das Disilicid selbst bei 750° schon bemerkbar ist. Aber auch das entstehende Disilicid dissoziiert, so daß sich weiterhin Calciumdampf verflüchtigt, der das Porzellanrohr und Schiffchen wiederum schwärzt und ebenfalls den Gehalt an elementarem Silicium im Reaktionsprodukt steigert. Es wurde z. B. nach 18stündigem Erhitzen eines Monosilicids mit 2,2% freiem Silicium auf 1050° folgende Zusammensetzung gefunden:

Tabelle 5.

	angew. Subst.	unverbund. Si		Eisen			g CaO	% Ca bez. auf rein.
	g	g	%	g Fe_2O_3	% Fe	% Fe_2Si	gef.	Silicid
24	0,1392	0,0437	31,4	0,0015	1,10	1,38	0,0570	43,24
25	0,0724	0,0230	31,8	0,0008	1,13	1,48	0,0292	42,85

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, steigt der Gehalt an freiem Silicium von 2,2% auf 31,6% im Mittel, ein Zeichen dafür, daß aus Calciumdisilicid bei dieser Temperatur bereits merklich Calcium sich verflüchtigt. Es wurde dazu weiter gefunden, daß nach 24 stündigem Erhitzen eine kleine Menge reines Disilicid schon fast vollkommen unter Verflüchtigung von Calcium dissoziiert war.

Die Umwandlung von Mono- in Disilicid vollzieht sich auch leicht an der Luft unter Atmosphärendruck, wenn man dafür sorgt, daß durch eine Decke von geschmolzenem wasserfreien Chlorcalcium der Luftsauerstoff ferngehalten wird. So entstand beim Erhitzen von gepulvertem Monosilicid mit der doppelten Menge wasserfreien Chlorcalciums auf 1000° im elektrischen Ofen nach 5—10 Minuten Erhitzungsdauer quantitativ Disilicid, erkennbar an seiner Reaktion mit Salzsäure.

Ferner mag noch erwähnt werden, daß mittels quantitativer Bestimmung festgestellt wurde, daß beim Erhitzen von Calciumoxyd und Silicium bei Gegenwart von wasserfreiem Chlorcalcium auf 1000° sich ebenfalls Disilicid bildet, was nach den thermischen Messungen und Umwandlungsversuchen zu erwarten war:

$$3\,CaO + 5\,Si = 2\,CaSi_2 + CaSiO_3.$$

Auf Grund der nunmehrigen Kenntnis der Bildungswärmen der Calciumsilicide lassen sich auch die Wärmetönungen der andern Reaktionen ermitteln, welche bei der Darstellung des Disilicids aus dem Monosilicid angewandt wurden. Zur Darstellung von Calciumdisilicid verläuft die Reaktion zwischen Monosilicid und Wasserstoff rasch nach der Gleichung

$$Ca_2Si_2 + H_2 = CaH_2 + CaSi_2 + 89\ (= 46 + 209 - 166)\ \text{Cal.},$$

die fernere Reaktion zwischen dem entstandenen Calciumhydrid und weiterhin beigemengtem elementaren Silicium nach:

$$CaH_2 + 2\,Si = CaSi_2 + H_2 + 163\ (= -46 + 209)\ \text{Cal.},$$

wenn man die Bildungswärme von Calciumhydrid, CaH_2, zu 46 Cal. einsetzt.

Die Gesamtreaktionswärme der Disilicidbildung aus Monosilicid und Silicium ergibt sich dadurch als Summe der beiden oben angeführten Teilgleichungen

$$Ca_2Si_2 + 2\,Si = 2\,CaSi_2 + 252 \text{ Cal.}$$

Diese Reaktion der Einwirkung von elementarem Silicium auf Monosilicid durch Vermittlung des sich schnell bildenden Calciumhydrids ist, wie ersichtlich, stark exotherm.

Schon eingangs wurde erwähnt, daß das Calciumdisilicid bisher fast allein untersucht und seine Konstitution analog derjenigen des Calciumcarbids, CaC_2 als $Ca\langle\begin{smallmatrix} Si \\ ||| \\ Si \end{smallmatrix}$ angenommen wurde. Zwar besteht zwischen dem Calciumcarbid und -silicid ein deutlicher Unterschied in der Bildungswärme. Calciumcarbid ist eine schwach exotherme Verbindung (+ 10,6 Cal.) während das Calciumdisilicid, wie von uns gefunden und bereits erwähnt wurde, sich stark exotherm bildet nach der Gleichung:

$$Ca + 2\,Si = CaSi_2 + 209 \text{ Cal.}$$

Wie man sieht, tritt in der viel größeren Bildungswärme der deutliche Unterschied zwischen Kohlenstoff und Silicium zutage, der ähnlich wie der Unterschied der Oxydationswärme bei Kohlenoxyd- und Kohlendioxydbildung in der Vergasung des Kohlenstoffs bei ersterem hier seinen Grund haben könnte in der verschiedenen Schmelzwärme von Kohlenstoff und Silicium. Trotzdem kann natürlich das Calciumdisilicid eine ähnliche Konstitution wie das Calciumcarbid besitzen; das Molekulargewicht — z. B. in der Lösung geschmolzenen Calciums — ist nicht bestimmt. Zwar läßt sich aus Calciumdisilicid unterschiedlich von Calciumcarbid mit Wasser oder Säure kein Silikoacetylen entwickeln. Denn allem Anschein nach reagiert das Silikoacetylen, wenn es überhaupt als Produkt der primären Einwirkung von Wasser auf Disilicid entsteht,

$$CaSi_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + Si_2H_2,$$

so rasch mit Wasser unter Oxydation und Polymerisation weiter, daß nur sauerstoffhaltige gelbe bis orangefarbige Zersetzungsprodukte — Silikone — aus Disilicid und wäßriger Salzsäure zu erhalten sind. Wasserfreie Salzsäure wirkt gar nicht, alkoholische langsam ein. Die Produkte enthalten um so mehr Sauerstoff, je länger sie in der Reaktionsflüssigkeit bleiben. Die entstehenden Silikone besitzen aber noch, teilweise wenigstens, den Charakter von

Siliciumwasserstoffen, denn sie spalten bei trocknem Erhitzen auf mehr als 160° elementaren Wasserstoff ab.

Sie zeigen noch den ungesättigten Charakter unvollständiger Oxydation, z. B. bei der Absorption von Brom und Jod, selbst aus Bromoform und Jodäthyl, bei der Autoxydation zu weißen Leukonen und schließlich zu Kieselsäure. Direkt vereinigt sich Calciumdisilicid mit Brom und Jod erst bei dunkler Rotglut zum Siliciumtetrahalogenid. Selbst unter den äußersten Vorsichtsmaßregeln gelingt es jedoch nicht, bei zwei verschiedenen Darstellungen des Silikons Produkte gleicher Zusammensetzung zu erhalten.[1])

Für das neu gefundene Monosilicid wurde die Formel Ca_2Si_2 angewandt, um nicht die Annahme eines zweiwertigen Siliciums zu machen, welche bei der Formulierung als CaSi notwendig wäre. Eine Entscheidung über die Molekulargröße des Calciummonosilicids dürfte aber noch mehr wie bei dem Disilicid auf Schwierigkeiten stoßen, da das Monosilicid, wie beschrieben, nur bei hoher Temperatur beständig ist. Deshalb wurde versucht, durch die glatte Reaktion mit Salzsäure, die, wie erwähnt, völlig anderen Charakter hat als die des Disilicids, Anhaltspunkte für die Konstitution des Monosilicids zu gewinnen. Beim Übergießen mit konzentrierter wie auch verdünnter Salzsäure entwickelt sich stets ein Gas, anscheinend ein Siliciumwasserstoff, der, an die Flüssigkeitsoberfläche gelangt, sofort unter Explosion und intensiv gelber Flammenerscheinung mit dem Luftsauerstoff verbrennt in genau der Art des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs. Aus Disilicid und Säure wurde die Bildung dieses selbstentzündlichen Körpers niemals beobachtet.

Ein selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff wurde schon von P. Lebeau[2]) beobachtet bei Zersetzung von Magnesiumsilicid mit Salzsäure. Er glaubt, daß diese Selbstentzündlichkeit dem ungesättigten Siliciumwasserstoff Si_2H_4, dem Silikoäthylen, nach Stocks neuer Bezeichnung Disilen, zuzuschreiben ist. Zwar bezweifelt Stock[3]) diese Annahme und spricht die Vermutung aus, daß alle Siliciumwasserstoffe die Neigung zur Selbstentzündlichkeit besäßen. Indessen konnten wir nur beim Monosilicid durch seine Zersetzung

---

[1]) Einzelheiten über Bestimmung und Verhalten der Silikone siehe bei Fr. Müller, Dissertation, Darmstadt 1920, Manuskr., welche daher die Abhandlung von Kautsky, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 117 (1921), 211 über die Silicone nicht berücksichtigen konnte.

[2]) Lebeau, *Compt. rend.* 148 (1909), 43.

[3]) Stock, *Ber.* 50 (1917), 172/5.

mit Säure den charakteristischen selbstentzündlichen Körper feststellen.

Unsere Vermutung einer Bildung selbstentzündlichen Disilens aus Monosilicid und Salzsäure entspricht der wahrscheinlichen Annahme, daß dem Monosilicid die Formel Ca_2Si_2 zukommt:

$$\begin{array}{l} Ca{=}Si \\ \quad \Vert \\ Ca{=}Si \end{array} + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + \begin{array}{l} Si{=}H_2 \\ \Vert \\ Si{=}H_2 \end{array}.$$

Bei der Zersetzung des Monosilicids entsteht auch keine Spur von gelbem Silikon, das sich bei der Zersetzung von Disilicid durch Salzsäure bildet. Der selbstentzündliche Siliciumwasserstoff verbrennt vielmehr an der Luft unter Bildung weißen Kieselsäurehydrates. Auf dem Schaum der Flüssigkeit bildet sich eine geringe Menge braunen Niederschlages, vermutlich elementares Silicium, von der unvollständigen Verbrennung von Siliciumwasserstoff infolge niedriger Verbrennungstemperatur herrührend. Der weiße, schlierige Rückstand liefert nach vollendeter Zersetzung, Filtration und Trocknung, im Kohlendioxydstrom erhitzt, nur eine ganz kleine Menge Wasserstoff, jedenfalls herrührend von der Reaktion des abgeschiedenen feinst verteilten Siliciums mit Wasser.

Die größere Affinität von Calcium zum Silicium als zum Kohlenstoff macht übrigens die Aussicht auf die Gewinnung eines Calciummonocarbids, das mit Wasser Äthylen entwickeln würde, sehr gering, weil es nur bei noch höheren Temperaturen als der Bildungstemperatur des gewöhnlichen Dicarbids beständig sein kann, bei denen das Calcium flüchtig gehen wird.

Zusammenfassung.

1. Durch Zusammenschmelzen von Calcium und Silicium bei mehr als 1000^0 gelang es, ein Calciummonosilicid, Ca_2Si_2, zu erhalten.

2. Reines Calciumdisilicid, $CaSi_2$, läßt sich auf dem Wege des Zusammenschmelzens von Calcium und Silicium nicht erhalten. Es wurde hergestellt aus Monosilicid durch Erhitzen auf $1000—1010^0$ im Wasserstoffstrom. Das dabei gebildete Calciumhydrid wurde durch beigefügtes überschüssiges Silicium ebenfalls in Disilicid, $CaSi_2$, umgewandelt.

3. Es wurden die Bildungswärmen der beiden Silicide aus den Elementen bestimmt und diejenige des Calciummonosilicids, Ca_2Si_2,

zu + 166,3 Cal. und die des Calciumdisilicids, $CaSi_2$, zu + 208,7 Cal. pro Mol gefunden.

4. Das Disilicid, $CaSi_2$, als der Körper mit der größeren Bildungswärme, ist das bei tieferer Temperatur, das Monosilicid das bei höherer Temperatur beständige Silicid. Der Umwandlungspunkt von Calciummonosilicid in -disilicid wurde zwar nicht ermittelt, es wurde aber dargetan, daß Disilicid jedenfalls noch bei 1050° beständig ist, wenn auch hier schon langsam die Abspaltung von Calciumdampf vor sich geht.

5. Es wurde gefunden, daß die beiden Silicide, das Monosilicid und das Disilicid, durch verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure deutlich charakterisiert sind. Calciummonosilicid liefert selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff und kein gelbes Silikon, Disilicid dagegen keinen selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff und nur gelbes Silikon.

Darmstadt, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1921.

Sind Tantal- und Niobpentachlorid in geschmolzenem Zustande Elektrizitätsleiter?

Von Wilhelm Biltz und Arthur Voigt.

Mit 1 Figur im Text.

Die umfassendsten Untersuchungen über die Leitfähigkeit geschmolzener Halogenide führte, wenngleich mit sehr einfachem Gerät, 1887 W. Hampe aus. Nach seinem Befund[1]) leitet Tantalpentachlorid Gleichstrom unter Metallabscheidung gut, während Niobpentachlorid sich als Nichtleiter erwies. Beide Pentachloride sind indessen im allerhöchsten Maße feuchtigkeitsempfindlich; eine einwandfreiere Messung, die jede Täuschung über die Eigenleitfähigkeit der Chloride durch die der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure vermied, ließ sich nur bei sehr weitgehendem Ausschlusse von Luftfeuchtigkeit bei der Herstellung der Präparate erhoffen. Unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln hatte eine Nachprüfung der Hampeschen Messungen mit besseren Hilfsmitteln das folgende Ergebnis.

Tantalpentachlorid. Nach der Vorschrift von H. und W. Biltz[2]) wurde südaustralischer Tantalit auf reines Kaliumtantalheptafluorid verarbeitet und dieses Salz nach G. W. Sears und C. W. Balke[3]) durch mehrfaches Abrauchen mit Schwefelsäure zersetzt. Das Tantaloxyd wurde durch häufiges Auskochen und tagelanges Digerieren mit Wasser gereinigt, bis eine stark eingeengte Probe des Waschwassers kein Kalium und nur Spuren von SO_4'' enthielt. Das Tantaloxyd war frei von Niob und nach dem Verglühen auch in der Hitze schneeweiß. Die Chlorierung erfolgte durch Umsetzung eines Gemisches des Oxyds mit Zuckerkohle im Chlorstrome. Zur Darstellung der Zuckerkohle diente reinster Hutzucker, für dessen Überlassung wir dem Institute für Zuckerindustrie, Berlin, zu Danke verpflichtet sind. Die durch Verkokung des Zuckers

---

1) *Chem. Ztg.* 1887 (II), 1110.

2) Übungsbeispiele, 3. u. 4. Aufl. (1920), 213.

3) *Journ. Amer. Chem. Soc.* 37 (1915), 885.

gewonnene, fein zerriebene Kohle wurde zur Befreiung von Wasserstoff in Anteilen von je 100 g in einem Quarzrohre bei 1000° einem trockenen Chlorstrome ausgesetzt, wie dies u. a. O. Hönigschmid [1]) vorschreibt. Es ist überraschend, wieviel Wasserstoff die Zuckerkohle enthält: etwa 1 Stde. lang entwich bei der Chlorierung lediglich Chlorwasserstoff. Das Endprodukt war natürlich stark chlorhaltig, aber aschefrei.

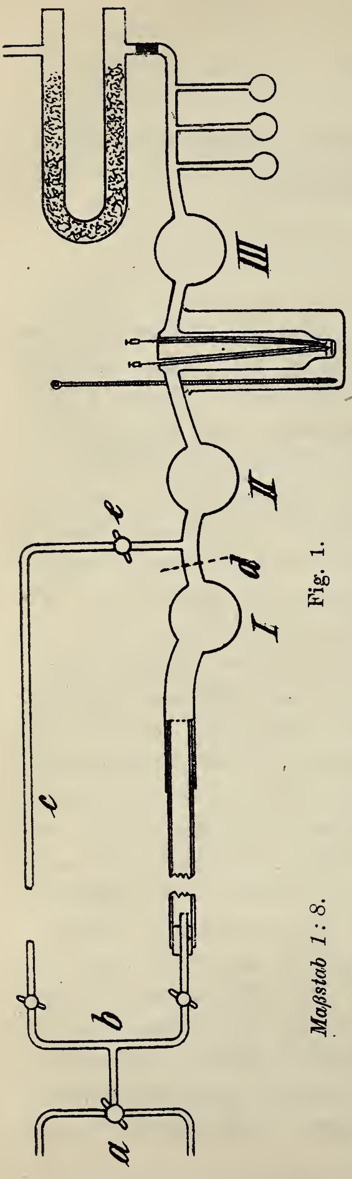


Fig. 1.
Maßstab 1 : 8.

Das Gerät für die Bereitung und Messung des Tantalpentachlorids ist in der Figur abgebildet. Ein Dreiwegstück *a* gestattete die Zuführung von Bombenkohlensäure oder mit Wasser gewaschenem Bombenchlor, die jeweils mehrere Schwefelsäurewaschflaschen und eine halbmeterlange Schicht Phosphorpentoxyd passiert hatten. Das Verzweigungsstück *b* führte die Gase entweder zum Reaktionsrohr oder in eine Umwegsleitung *c*. Das Reaktionsrohr aus Quarz wurde an die Zuleitung mit einem Gummistopfen, an den übergeschobenen Stutzen der Vorlage *I* mit einer mindestens 5 cm langen Schicht zunächst luftfeuchter, eingepreßter Asbestkordel gedichtet. Das Verbindungsstück zur Vorlage *II* war als *T*-Stück ausgebildet, dessen einer Teil zur Umwegsleitung führte. An die Vorlage *II* schloß sich das Leitfähigkeitsgefäß, in das durch zwei eingeschmolzene Glasröhren die Elektroden von üblicher Form (0,3 mm starke platinierte Platinscheiben von 14 mm Durchmesser und 7 mm Abstand) eingeführt waren. Auf das Leitfähigkeitsgefäß folgte Vorlage *III* und eine Reihe von Kölbchen, die zum Sammeln von

[1]) *Wien. Monatshefte* **36** (1915), 56.

Analysenproben dienten; den Abschluß bildete ein abnehmbares Phosphorpentoxydrohr.

Ein inniges Gemisch von 20 g Tantalpentoxyd und 10 g Zuckerkohle wurde zunächst in einem Quarztiegel durch elektrische Tiegelofenheizung ausgeglüht und noch heiß in das Quarzrohr eingefüllt, an das bereits die erste Vorlage angeschlossen war. Nunmehr wurde in getrocknetem Kohlensäurestrom das ganze Gerät entwässert, indem das Quarzrohr in einem Heräusofen auf 1000° und der freiliegende Teil der Vorlage mit freier Flamme erhitzt wurde; es entwich dabei bei *d* noch ziemlich viel Feuchtigkeit. Dann wurden die übrigen Vorlagen bei *d* angeschmolzen und die endgültige Entwässerung auch dieser Teile vorgenommen, während der Ofen auf etwa 300° abkühlte. Der Kohlensäurestrom wurde nun durch einen ziemlich geschwinden (Blasen noch bequem zählbar) Chlorstrom ersetzt und die Heizung wieder angestellt. Bei 700—800° begann die Destillation des Pentachlorids; bei 1000° war sie zu Ende. Dauer $^1/_2$ Stunde.

Um Verstopfungen zu vermeiden, war das asbestgedichtete Anschlußstück einige Zentimeter in den Ofen eingeschoben, was es ohne Schaden vertrug. Ferner mußte die Stelle, an der der Stutzen der Vorlage *I* aus dem Ofen trat, mit freier Flamme dauernd heiß gehalten werden. Trat trotzdem Verstopfung ein, so wurde der Umwegshahn *e* geöffnet und durch Erhitzen die Hauptleitung wieder frei gemacht. Alle Hähne waren mit zerflossenem Phosphorpentoxyd geschmiert.

Das Rohprodukt in Vorlage *I* bildete eine rein weiße, aber mit einigen mitgerissenen Kohleflittern durchsetzte Kristallmasse. Es schmolz schwach bräunlich und wurde nach Vorlage *II* noch immer im Chlorstrome destilliert, wo sich das Präparat schneeweiß absetzte. Dann wurde an derselben Stelle *d* abgeschmolzen, wo zusammengeschmolzen worden war, und das Pentachlorid in einem durch das Umwegsrohr geleiteten Kohlensäurestrom in das Leitfähigkeitsgefäß überführt. In Vorlage *II* hinterblieb dabei kein Rest. Nach beendeter Messung wurde der Inhalt des Leitfähigkeitsgefäßes im Kohlensäurestrome nach Vorlage *III* und von da zum Teil in die Probekölbchen gebracht, die darauf abgeschmolzen wurden.

Zur Analyse wurde das lockere Kristallpulver aus dem Probekölbchen in ammoniakalisches Wasser geschüttet, das sich in einem nach dem Einfüllen sofort zu verschließenden Glasstöpselgefäße befand. Die Spur im Kölbchen verbliebener Substanz wurde zurück-

gewogen. Die Analyse macht nicht die geringsten Schwierigkeiten, weil sich das Tantaloxyd beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat vorzüglich absetzt und sich mit einer heißen 1%ig. Lösung von Ammoniumnitrat vortrefflich auswaschen läßt. In einem Teile des Filtrates bestimmte man Chlor.

2,1176 g Tantalpentachlorid gaben 1,3101 g Ta_2O_5 → 50,69% Ta
2,1176 „ „ „ 4,2255 „ AgCl → 49,36% Cl
100,05

1,7278 g Tantalpentachlorid gaben 1,0679 g Ta_2O_5 → 50,65% Ta
1,7278 „ „ „ 3,4485 „ AgCl → 49,38% Cl
100,03

Nach dem Deutschen, praktischen Atomgewichte für Tantal 181,5 berechnet sich für $TaCl_5$: 50,58% Ta und 49,42% Cl.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde die übliche Brückenanordnung benutzt; als Stromquelle jedoch statt eines Induktoriums ein kleiner Pendelumformer[1]), der durch einen Primärstrom von 4 Volt gespeist wurde und Wechselstrom von 500 Perioden lieferte. Hierdurch wurde auch bei schlecht leitenden Stoffen ein Tonminimum innerhalb weniger Millimeter erzielt. Das Tantalpentachlorid wurde im Leitfähigkeitsgefäße heruntergeschmolzen und die klare Schmelze in einem Bade geschmolzenen Diphenylamins auf 230°, 235° und 240° temperiert. Bei allen drei Temperaturen ergab sich ohne Unterschied die Leitfähigkeit $k = \mathbf{0{,}30 \cdot 10^{-6}}$. Die Platinierung der Elektroden zeigte sich nach dem Versuche stark angegriffen, die Schmelze erschien klar und unverändert.

Geschmolzenes Tantalpentachlorid ist also ein Isolator mindestens von der Güte besten Leitfähigkeitswassers. Hampe beschreibt das ihm vorliegende Präparat als kristallinische, hygroskopische Masse, die er ohne weitere Prüfung verwendete und deren Gehalt an Fremdelektrolyten ihn zweifellos über die Eigenleitfähigkeit des Tantalpentachlorids täuschte. Niobpentachlorid dagegen stellte Hampe selbst dar und die damit erhaltenen Ergebnisse können wir vollkommen bestätigen.

Niobpentachlorid. In dem von Kahlbaum als Rohstoff bezogenen Nioboxyd war Titan und Eisen, aber kein Wolfram nachweisbar. Die Reinigung über das Kaliumnioboxyfluorid erfolgte, wie beim Tantal nach der dort angeführten Literatur. Alle bisher be-

[1]) Pendelumformer dieser Art liefern die Deutschen Telephonwerke G. m. b. H. Berlin SO. 33, Zenghofstraße 6/9.

schriebenen Darstellungsarten des Pentachlorids, die von Nioboxyd unmittelbar ausgehen, liefern mehr oder minder stark mit Nioboxychlorid vermischte Präparate.[1]) Dagegen führte ein nach HEINRICH BILTZ und L. GONDER[2]) ausgearbeitetes Verfahren, das als Ausgangsmaterial eine sauerstoffreie Niobverbindung, das Sulfid, verwendet, in einer einzigen Operation glatt zum Ziele.

20 g Nioboxyd, auf mehrere Porzellanschiffchen verteilt, wurden in einem Quarzrohre bei 1000° während 3 Stunden durch einen getrockneten, mit Dämpfen 25—30° warmen Schwefelkohlenstoffs beladenen Schwefelwasserstoffstrom sulfuriert. In allen Schiffchen außer dem letzten war das Oxyd in rein schwarzes, kristallinisches Sulfid verwandelt, das nach dem Abkühlen im Schwefelwasserstoffstrome mit Schwefelkohlenstoff von etwa überschüssigem Schwefel befreit, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Zur Chlorierung und Messung diente ein Gerät, das rechts von *d* (vgl. Fig. S. 72) etwa das gleiche war, wie beim Tantal, aber keine Umwegsleitung hatte. Links von *d* schloß sich eine Vorlage *I* an, die unmittelbar mit dem Dreiwegstücke *a* für die Zuleitung von Kohlensäure und Chlor in Verbindung stand. Die Vorlagen *I* und *II* waren so geblasen, daß die Zuführungen gestatteten, die Vorlagen vollständig in ein Paraffinheizbad einzusenken. Vorlage *I* wurde mit dem Niobsulfid beschickt und das ganze Gerät im trockenen Kohlensäurestrome durch Erhitzen und Abfächeln getrocknet. Man ließ abkühlen, füllte das Gerät mit Chlor und leitete die Reaktion durch Erhitzen der Vorlage *I* mit einem 180° warmen Paraffinbade ein. Zunächst entwickelte sich Chlorschwefel, der sorgfältig vertrieben wurde. Als nach 2 Stunden kein Chlorschwefel mehr entwich, wurde das in *I* entstandene Pentachlorid durch Erhitzen auf 250° in dichten gelben Dämpfen nach *II* übergetrieben,

---

[1]) E. SCHILLER, Dissert. Danzig 1911, erhielt beim Chlorieren mit Tetrachlorkohlenstoff ein rein weißes Sublimat. Oxychlorid ist rein weiß und sublimierbar; Pentachlorid ist rein gelb und schmelzbar. Nach C. W. BALKE und E. F. SMITH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 1640, bildet sich beim Chlorieren mit Chlorschwefel zunächst ebenfalls Oxychlorid, das sich nur durch sehr langwierige Wiederholung der Chlorierung an Chlor anreichern läßt. F. OTT, Dissert. München 1911, chlorierte bei Gegenwart eines sehr großen Kohleüberschusses mit Chlor; aber selbst sein bestes Präparat ergab einen Analysenunterschied von 1% gegen 100. Ein Versuch, nach ROSCOE $NbOCl_3$ in Dampfform im Gemische mit Chlor über glühender Kohle weiter zu chlorieren, brachte uns keine befriedigende Verbesserung.

[2]) *Ber.* **40** (1907), 4969.

wo es in prächtigen, langen, gelben Nadeln kristallisierte. In II wurde das Niobpentachlorid im Kohlensäurestrome zu einer himbeerroten, klar durchsichtigen Flüssigkeit eingeschmolzen, die ohne Rückstand in das Leitfähigkeitsgefäß überdestilliert werden konnte.

Nach der Messung wurden die Analysenproben genommen. Aus den Probekölbchen läßt sich das Pentachlorid, besonders, wenn man die Kristallmasse durch vorsichtiges leichtes Anschmelzen und Klopfen feinpulverig gemacht hat, fast ohne Rest ausschütten. Die Analyse verlief, wie beim Tantal.

1,1488 g	Niobpentachlorid gaben	0,5654 g Nb_2O_5	→	34,47 % Nb
1,1488 „	„ „	3,0388 g AgCl	→	65,44 % Cl
				99,91
0,8761 g	„ „	0,4309 g Nb_2O_5	→	34,45 % Nb
0,8761 „	„ „	2,3194 g AgCl	→	65,49 % Cl
				99,94

Nach dem Deutschen, praktischen Atomgewichte für Niob 93,5 berechnet sich für $NbCl_5$: 34,53 % Nb und 65,47 % Cl.

Die Leitfähigkeitsmessungen der 220°, 225°, 230° und 235° warmen Schmelze ergaben ohne Unterschied $k = \mathbf{0{,}22 \cdot 10^{-6}}$. Auch hier war die Platinierung der Elektroden angegriffen; die himbeerrote Schmelze hatte sich vielleicht ein wenig dunkler gefärbt. Niobpentachlorid ist also, wie dies Hampe bereits angibt, ein Nichtleiter.

Mit der Feststellung des Isolierungsvermögens geschmolzenen Tantalpentachlorides ist die auffälligste Ausnahme beseitigt, die der Gültigkeit des Hampe-Horstmannschen Satzes über den Zusammenhang von Valenzzahl der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System mit dem Leitvermögen der Halogenverbindungen entgegenstand.

Über den weiteren Zusammenhang dieses Satzes mit den Erfahrungen über die Gitterstruktur der Halogenide und seine Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe wird in Kürze berichtet werden.

Hannover, *Technische Hochschule. Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1921.

Über Gesetzmäßigkeiten der Molekularvolumina anorganischer Verbindungen.

Von Fr. A. Henglein.

Mit 2 Figuren im Text.

W. Biltz hat kürzlich[1]) den Erfahrungssatz mitgeteilt: Die Molekularvolumina der Halogene und ihrer Verbindungen stehen in gegenseitiger linearer Abhängigkeit. Wie nachstehend gezeigt wird, stellt diese Gesetzmäßigkeit einen besonderen Fall eines allgemein gültigen Gesetzes dar: Die Molekularvolumina bestimmter Gruppen anorganischer Verbindungen von gleicher Kristallform stehen in bezug auf ihr Kation bzw. Anion zu konstanten charakteristischen Größen ihrer Ionen in linearer Beziehung.

§ 1. Die Salze der einwertigen Metalle.

Der vorstehende Satz werde zunächst an den Alkalihalogeniden erläutert. Trägt man im rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszisse die für die Halogene charakteristischen Größen ab, als Ordinate die Molekularvolumina ihrer Verbindungen mit gleichem Kation, so ergibt sich eine Gerade. (Fig. 1, linke Hälfte.) Andrerseits können auf Grund der Beziehung die charakteristischen Zahlen ermittelt werden, wenn für zwei Elemente (z. B. Cl u. J) beliebige Größen gewählt werden. Auf diese Weise ergeben sich für die Halogenionen: Fl′: 0,8525, Cl′: 1,000, Br′: 1,066, J′: 1,179. Ebenso zeigt sich eine lineare Beziehung, wenn als Abszisse charakteristische Größen der Alkaliionen abgetragen werden, als Ordinate die Molekularvolumina ihrer Salze bei gleichbleibendem Anion (Fig. 1, rechte Hälfte); die konstanten Zahlen sind, wie folgt, angenommen: Li˙: 1,000, Na˙: 1,428, K˙: 2,108, Rb˙: 2,478.

Lautet die Gleichung der Geraden: (1) Mol. Vol. $= a \cdot x + b$ ($x =$ char. Größe des Kations), so finden sich für die einzelnen Halogenide:

---

[1]) W. Biltz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **115** (1921), 241; im Zusammenhang hiermit werde auf folgende neuere Abhandlungen hingewiesen: K. Fajans und H. Grimm, *Zeitschr. f. Phys.* **2** (1920), 199; P. Niggli, *Zeitschr. f. Krist.* **56** (1921), 45; R. Lorenz und W. Herz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 267. F. A. Henglein, *Z. anorg. u. allg. Chem*, **118** (1921), 165.

	a	b
Fluoride	13,24	— 3,31
Chloride	15,40	5,06
Bromide	16,37	8,81
Jodide	18,02	15,18

Empirisch zeigt sich, daß a und b zu den konstanten Größen der Halogenionen in linearer Beziehung stehen (2):

$$a = 14{,}67\,y + 0{,}73,$$
$$b = 56{,}65\,y - 51{,}60.$$

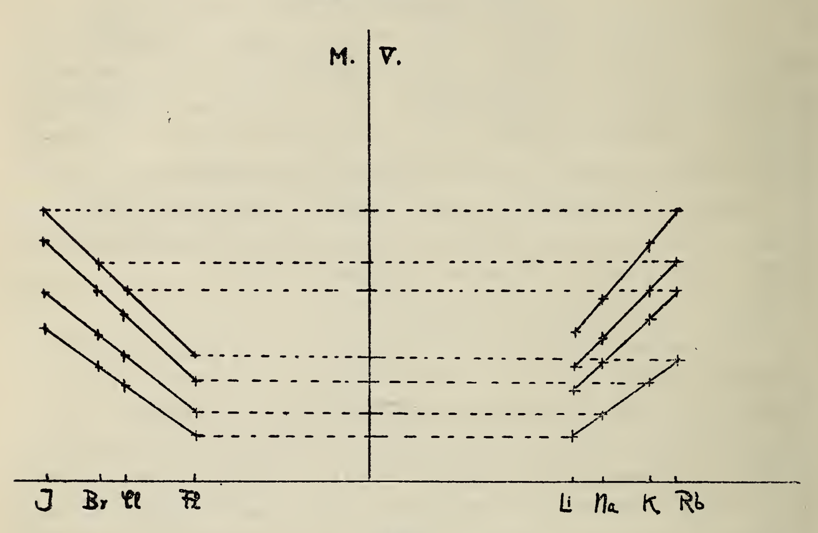


Fig. 1.

(2) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$M.V. = 14{,}67 \cdot x \cdot y + 0{,}73\,x + 56{,}65\,y - 51{,}60. \qquad (3)$$

Damit ist eine Formel gewonnen, aus der mittels konstanter Größen der Ionen die Molekularvolumina der Salze berechnet werden können, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.
(Kristallform: kubisch.)

	Fl		Cl		Br		J	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Li	9,93	9,98	20,45	20,50	25,18	25,08	33,19	32,96
Na	15,59	15,41	27,05	27,05	32,18	32,13	40,91	40,91
K	24,58	24,53	37,51	37,52	43,31	43,30	53,15	53,16
Rb	32,78	—	43,21	43,21	49,37	49,38	59,82	59,82

Die von BAXTER u. WALLACE[1]) 1916 gleichzeitig experimentell gefundenen Werte stimmen mit den berechneten bei den Halogeniden von Na, K, Rb mit 0,2$^0/_0$ Höchstabweichung überein. Bei den Lithiumverbindungen beträgt die mittlere Abweichung 0,4$^0/_0$ von den Werten, die BAXTER[2]) 1904 bestimmt hat. Die Dichtebestimmungen der Fluoride durch SCHRÖDER sind nicht genau (vgl. K. FAJANS u. H. GRIMM, loc. cit.); es wurden daher die Dichten dieser Salze neu ermittelt (§ 4). — Das abnorme Verhalten der Cäsiumsalze haben bereits K. FAJANS u. H. GRIMM festgestellt. Nach Formel (3) berechnet sich die konstante Größe zu 2,399 für $Cs^{\cdot}$. Während bei den übrigen Alkaliionen die charakteristische Größe mit steigendem Atomgewicht, wachsendem Ionenradius entsprechend[3]), größer wird, bleibt der Wert für Cs hinter dem von Rb zurück; jedoch verhält sich Cs in den übrigen Salzen normal, wie es seiner Stellung im periodischen System entspricht.

Tabelle 2.[4])

(Kristallform: kubisch, AgJ: hexagonal.)

	Cl		Br		J	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Ag	26,1	25,8	28,5	29,0	(32,5)	41,4
Cu	27,4	26,9	30,1	30,4	34,6	33,7
Tl	33,7	34,1	38,1	37,6	45,7	46,6

Die Halogenide von Cu, Ag, Tl bilden ebenfalls eine Reihe, deren Molekularvolumina durch eine Formel nach der Form von Gleichung (3) berechnet werden können. Sind die konstanten Größen für Cu: 1,00 $Ag^{\cdot}$: 0,920 $Tl^{\cdot}$: 1,40, so ergibt sich die Formel:

$$M.V. = 66{,}42\,xy - 50{,}67\,x - 25{,}66\,y + 37{,}3 \qquad (4)$$

y = konst. Größe der Halogenionen.

Wie Tabelle 2 zeigt, stimmen die gefundenen und berechneten Werte auf 1,5$^0/_0$ überein, was der Genauigkeit der Dichtebestimmung entspricht. AgJ in seiner hexagonalen Modifikation fällt deutlich

[1]) BAXTER u. WALLACE, *Chem. Zentralbl.* **1916**, I, 1010.

[2]) BAXTER, *Amer. chem. Journ.* **31** (1904), 558.

[3]) Die charakteristischen Größen stehen mit den Atom- bzw. Ionenradien in engster Beziehung, vgl. F. A. HENGLEIN, *Z. f. Elektr.* **27**, 28 (1921); *Z. anorg. u. allg. Chem.* **118** (1921), 165. Zu den von K. FAJANS u. F. K. HERZFELD (*Zeitschr. f. Phys.* **2** (1920), 307) berechneten Ionenradien ergeben die oben gegebenen Werte der Alkali- und Halogenionen lineare Beziehung.

[4]) Literaturangaben betr. Dichte siehe bei W. BILTZ, l. c.

heraus. Ag˙ kommt ein kleinerer Wert zu, wie Cu˙; die Erscheinung entspricht dem Verhalten von Cs und Rb.

Die Molekularvolumina der Ammoniumhalogenide lassen sich weder aus Formel (3) noch (4) berechnen; jedoch zeigen sie die lineare Beziehung zu den konstanten Werten der Halogenionen (vgl. W. Biltz, l. c.).

Auch die übrigen Salze der Alkalimetalle[1]) zeigen, soweit sie gleiche Kristallform besitzen, die lineare Beziehung zu den konstanten Größen ihrer Ionen, wie Tabelle 3 zeigt (Fig. 2). Um Raum zu sparen, sind nicht alle Salze aufgeführt; z. B. zeigen die Perjodate, Hydroxyde und Nitrate ebenfalls die lineare Gesetzmäßigkeit. — Da auch die Atomvolumina der Alkalimetalle die lineare Beziehung aufweisen und andrerseits die Atomvolumina der Halogene zu den konstanten Größen der Halogenionen in linearer Beziehung stehen, ergibt sich aus Formel (3), daß die Molekularvolumina der Alkalihalogenide sich aus den Atomvolumina der Bestandteile berechnen lassen:

$$MV = a \cdot v_K \cdot v_A + b \cdot v_K + c v_A + d.$$

(v_K = Atomvol. des Alkalimetalls, v_A = Atomvol. des Halogens.)

Tabelle 3.

Nr.	Verbindung	Kristallform	Literatur über Dichte	M.-V. gef.	M.-V. ber.	a	b
1	Li	wahrscheinl.	Landolt-Börnstein-	12,92	12,61		
	Na	kubisch	Roth-Tabellen	24,76	25,08		
	K			44,73	44,86	29,13	−16,52
	Rb			55,77	55,66		
	Cs			71,00	71,00		
			Land.-Börnst.-Tab.				
2	KJO_3	monoklin	3,979	53,78	53,43		
	$RbJO_3$	prismatisch	4,559	57,12	57,46	10,90	30,46
	$CsJO_3$		4,831	63,69	63,22		
3	K_2SO_4	rhombisch	P. v. Groth	64,91	64,93		
	Rb_2SO_4	bipyramidal	Chem. Krist. II	73,34	73,20	22,36	17,80
	Cs_2SO_4		S. 323	84,58	85,03		
4	K_2SeO_4	rhombisch	P. v. Groth	71,67	71,89		
	Rb_2SeO_4	bipyramidal	Chem. Krist. II	79,94	79,89	21,62	26,31
	Cs_2SeO_4		S. 326	91,09	91,32		
5	$KMnO_4$	rhombisch	P. v. Groth	58,53	58,53		
	$RbMnO_4$	bipyramidal	Chem. Krist. II	63,23	63,25	12,77	31,61
	$CsMnO_4$		S. 165	70,01	70,00		
6	$KClO_4$	rhombisch	P. v. Groth	54,91	55,20		
	$RbClO_4$	bipyramidal	Chem. Krist. II	61,33	61,23	16,30	20,85
	$CsClO_4$		S. 165	69,84	69,85		

[1]) Die von P. Niggli (loc. cit.) festgestellten Gesetzmäßigkeiten der Volumeneffekte bei den Alkalisalzen lassen sich ebenfalls aus der Linearbeziehung ableiten.

§ 2. Die Salze der zweiwertigen Metalle.

Für die Erdalkalien ergeben sich dieselben Gesetzmäßigkeiten. Die Molekularvolumina der Halogenide lassen sich nach folgender Formel berechnen:

$$\text{M.-V.} = -5{,}79\,x \cdot y + 11{,}17\,x + 133{,}95\,y - 87{,}80. \qquad (5)$$

$y =$ konst. Größen der Halogenionen,
$x =$ „ „ „ Erdalkaliionen (Ca: 1,00; Sr: 1,19; Ba: 1,39).

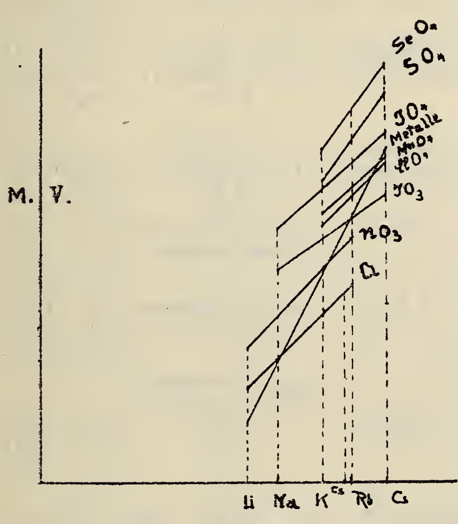


Fig. 2.

Tabelle 4.[1])

	Cl M.-V.		Br M.-V.		J M.-V.	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Ca	51,53	51,57	60,00	59,60	74,34	74,29
Sr	52,55	51,97	60,95	58,82	75,27	75,07
Ba	53,63	54,02	61,95	62,16	76,13	75,96
Pb	47,72	47,93	55,98	55,83	[69,97]	74,83

Die durchschnittliche Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten beträgt 0,7 %. $PbCl_2$ und $PbBr_2$ fügen sich in die Reihe ein, wenn für Pb die konstante Größe 0,330 gesetzt wird. PbJ_2 in seiner hexagonalen Kristallform weicht ab.

[1]) Literatur über Dichte siehe bei W. Biltz (loc. cit.), Kristallform: wahrscheinlich regulär.

In einigen anderen Salzen schließt sich Blei den Erdalkalien ebenfalls an, jedoch mit der konstanten Größe: 1,217, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5.

Nr.	Verbindung	Kristallform	Literatur über Dichte	M.-V. gef.	M.-V. ber.	*a*	*b*
1	$CaCO_3$	rhombisch	P. v. Groth	34,01	34,05		
	$SrCO_3$	bipyramidal	Chem. Krist. II	39,87	39,80	30,29	3,76
	$PbCO_3$		S. 201	40,44	40,62		
	$BaCO_3$			45,82	45,86		
2	$CaWO_4$	tetragonal	P. v. Groth	47,53	47,64		
	$SrWO_4$	bipyramidal	Chem. Krist. II	54,27	54,05	33,77	13,87
	$PbWO_4$		S. 384	54,81	54,97		
	$BaWO_4$			60,69	60,81		
3	$SrSO_4$	rhombisch	P. v. Groth	46,18	46,9		
	$PbSO_4$	bipyramidal	Chem. Krist. II	51,96	52,2	26,3	15,6
	$BaSO_4$		S. 382	47,71	47,6		
4	CaO	kubisch	Landolt-Börnstein-	17,2	17,4		
	SrO		Roth-Tabellen	22,5	22,1	24,62	– 7,2
	BaO			26,8	27,0		
5	CaS	kubisch	Landolt-Börnstein-	25,7	25,6		
	SrS		Roth-Tabellen	32,2	32,4	36,07	– 10,5
	BaS			39,8	39,7		
			Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen				
6	Ca[1])	kubisch	1,415	28,3	28,2		
	Sr		2,58	33,9	33,3		
	Ba		3,78	36,3	37,2		

Die Halogenide von Mg, Cd, Zn lassen sich ebenfalls durch eine Formel in der oben gegebenen Form berechnen. Auch hier zeigt sich, daß Cd einen kleineren konstanten Wert wie Zn hat, während in den anderen Salzen (Carbonaten, Sulfaten) dem Zink die kleinere Zahl zukommt entsprechend der Stellung im periodischen System. Allgemein zeigt sich, daß Elemente mit hohem Atomgewicht (Cs, Hg, Cd, Pb) in ihren Halogensalzen sich abweichend verhalten.

§ 3. Die Salze vierwertiger Metalle und die Sulfide, Selenide und Telluride.

Zu den Salzen mit dreiwertigem Kation gehören die seltenen Metalle, deren Verbindungen wenige Dichtebestimmungen und diese ungenau aufweisen. Bei den vierwertigen Metallen läßt sich in Tabelle 6 zeigen, daß die Atomvolumina von Ti, Zr, Ce zu den Molekularvolumina ihrer Oxyde in linearer Beziehung stehen.

[1]) Die Dichten sind auf einige Prozent ungenau bestimmt.

Tabelle 6.

Element	Atomvolum	Dichte des Oxyds (L.-B.-R.-Tab.)	M.-V. des Oxyds gef.	ber.	*a*	*b*
Ti	10,7	4,26	18,8	18,8		
Zr	14,2	5,73	21,4	21,3	0,727	11,0
Ce	19,9	6,739	25,5	25,5		

Genaue Prüfung der Gesetzmäßigkeit erlauben die Sulfide, Selenide und Telluride, wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist; die konstanten Größen (Abszissen) sind: S'': 1,37, Se'': 1,51, Te'': 1,68.

Tabelle 7.

Nr.	Verbindung	Kristallform	Literatur über Dichte	M.-V. gef.	M.-V. ber.	*a*	*b*
1	Ag_2S		P. v. GROTH	33,8	33,7		
	Ag_2Se	kubisch	Chem. Krist. I (1906)	36,9	37,0	24,07	0,7
	Ag_2Te		S. 145	41,3	41,0		
2	ZnS	(Zinkblende)	Ebenda	23,8	24,0		
	ZnSe	kubisch	S. 149	26,9	26,6	18,60	− 1,5
	ZnTe			29,5	29,7		
3	PbS		Ebenda	31,9	31,8		
	PbSe	kubisch	S. 152	35,3	35,7	28,1	− 6,7
	PbTe			40,7	40,5		
4	HgS	(Metacinna-	Ebenda	29,8	30,0		
	HgSe	barit)	S. 151	34,1	33,7	26,7	− 6,6
	HgTe	kubisch		38,0	38,2		

Die lineare Beziehung in bezug auf das Anion zeigen auch die Sulfate, Chromate und Selenate, soweit gute Dichtebestimmungen vorliegen; nachstehend ein Beispiel:

Verbindung als Abszisse	Kristallform	Literatur üb. Dichte	M.-V.	Verbindung als Ordinate	M.-V. gef.	M.-V. ber.
$MgRb_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoklin	P. NIGGLI	203,4	$MgCs_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	216,6	215,3
$MgRb_2(CrO_4) \cdot 6H_2O$	„	*Z. f. Krist.*	217,0	$MgCs_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$	229,2	229,9
$MgCs_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	„	56, 45, 1921	219,8	$MgCs_2(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	232,8	232,9

$a = 1,07; \quad b = -2,3.$

§ 4. Dichtebestimmungen von LiF, NaF, KF.

KAHLBAUMsche Präparate wurden zweimal umkristalliert und die Dichte nach der Pyknometermethode ermittelt; als Meßflüssigkeit diente Benzol und Xylol. Nach Einfüllen der Substanz und der Hälfte der Flüssigkeit wurde 3 Minuten lang ausgekocht.

I. Versuchsreihe LiF.

Nr.	°C.	Einwage in gr	Gewicht d. verdr. Flüssigkeit in gr	Spez. Gew. von Benzol	Spez. Gew. von LiF
1	21,0	13,097	4,424	0,8766	2,595
2	21,0	22,123	7,455	0,8766	2,601
3	19,2	10,168	3,439	0,8777	2,595
		II. Versuchsreihe NaF.			
1	18,6	19,939	6,454	0,8778	2,712
2	21,0	21,475	6,885	0,8766	2,738
		Als Meßflüssigkeit: Xylol.			
3	21,0	5,6560	1,7878	0,8617	2,728
		III. Versuchsreihe KF.			
1	19,2	22,511	8,351	0,8777	2,366
2	18,6	19,284	7,118	0,8778	2,378
3	18,6	15,752	5,854	0,8778	2,362

	spec. Gew. (mittel)	n. Schröder	Molekularvol. aus eigenen Dichtebestimmungen
LiF	2,597	2,601	9,98
NaF	2,726	2,766	15,41
KF	2,369	2,481	24,53

Zusammenfassung.

An Hand einiger Tabellen wird folgende Gesetzmäßigkeit gezeigt: Die Molekularvolumina bestimmter Gruppen anorganischer Verbindungen von gleicher Kristallform stehen in bezug auf ihr Kation, bzw. Anion zu konstanten Größen ihrer Ionen in linearer Beziehung.[1]) Es wird eine Formel angegeben, die für eine Reihe von Verbindungen die Berechnung ihrer Molekularvolumina gestattet, wenn man den Ionenbestandteilen konstante, charakteristische Größen (x = Kation, y = Anion) zuschreibt: M.-V. $= axy + bx + cy + d$; z. B. können für x und y bei den Alkalihalogeniden die Atomvolumina der Elemente gesetzt werden. Die Dichten von LiF, NaF und KF wurden neu bestimmt.

[1]) Das Gesetz kann exakte Gültigkeit nur bei übereinstimmenden Zuständen (z. B. beim abs. Nullp.) haben. Da jedoch die Ausdehnungskoeffizienten klein sind, diese außerdem mit sinkender Temperatur geringer werden, kann die gewöhnliche Temperatur als übereinstimmende angesehen werden; z. B. beträgt die Kantenlänge eines Elementarwürfels von KCl bei 20°: $6{,}26 \cdot 10^{-8}$ cm, während der Längenzuwachs pro 1°: $2{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm bei dieser Temperatur beträgt.

Danzig, *Technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1921.

V.1 20

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit: „Zur Kenntnis der Oszillation physikalischer Konstanten in homologen Reihen, von Hermann Pauly, Bd. 119

S. 272, Z. 10 von unten lies „der“ statt „den“,
S. 296, Z. 19 von unten lies „innermolekulare“ statt „zwischenmolekulare“,
S. 298, Anmerkung 1) zu streichen.

Über die Prozesse „$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$" und „$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$".[1]

Von Carl Faurholt.

Nicht nur von einem rein chemischen, sondern auch von einem physiologisch-chemischen Gesichtspunkte aus ist eine genaue Kenntnis des Prozesses „$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$" von bedeutendem Interesse. In der Literatur liegen nur wenige und ungenügende Arbeiten über diesen Prozeß vor. Fenton[2]) löste Ammoniumcarbaminat in Wasser und untersuchte, wie schnell und vollständig es in Carbonat umgewandelt wird. Er findet, daß die Zersetzung bei Zimmertemperatur erst im Laufe mehrerer Stunden vollständig wird, und daß der im Gleichgewichte vorhandene Teil des Carbaminats um so größer ist, je konzentrierter die Lösung ist. Wenn man von einer Carbaminatlösung ausgeht, in der Mol Carbaminat/Mol Wasser = $^1/_{500}$ ist, so bleiben im Gleichgewicht nur 8,5 $^0/_0$ Carbaminat zurück, während eine Lösung im Verhältnis $^1/_{200}$ 25 $^0/_0$ Carbaminat ergibt. Burrow und Lewis[3]) finden, daß im Gleichgewicht sogar 61 $^0/_0$ Carbaminat zurückbleiben, wenn sie von einer Lösung ausgehen, die aus 67 g Ammoniumcarbaminat und 33 g Wasser besteht. Kurt Buch[4]) berechnete aus Fentons Resultaten eine Gleichgewichtskonstante des Prozesses, indem er von der nicht ganz richtigen Annahme ausging, daß das Ammoniumcarbonat ausschließlich als Bicarbonat vorhanden sei. Außerdem hat er einige Versuche über die Kohlendioxyd- und Ammoniaktension in Ammoniumcarbonat-Ammoniumcarbaminatlösungen ausgeführt. Auf Grund dieser experimentellen Arbeiten berechnete Wegscheider[5]) die Zusammensetzung verschiedener Gleichgewichtslösungen für beliebige

---

[1]) Auszug aus einer Abhandlung (deutsch) in den Matematisk-fysiske Meddelelser fra Det kgl. danske Videnskabernes Selskab III, 20, Kopenhagen (1921).

[2]) *Proceed. Royal Soc.* **39** (1885), 386.

[3]) *Journal of the American Chem. Soc.* **34** (1912), 993.

[4]) *Z. phys. Chem.* **70** (1910), 66.

[5]) *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* **125**. IIb (1916), 189.

Verhältnisse von CO_2 und NH_3. Seine Berechnungsweise ist sehr kompliziert, und er kommt — im wesentlichen weil die experimentellen Daten, mit denen er arbeiten konnte, nicht besonders genau sind — zu Resultaten, die sich nicht mit meinen Versuchen in Übereinstimmung bringen lassen.

Gegenwärtige Arbeit sucht nun neue Beiträge zur Aufklärung dieses Prozesses zu liefern — sowohl in betreff der Lage des Gleichgewichtes, als in betreff der Geschwindigkeit, mit der der Prozeß verläuft. Im Laufe meiner Untersuchungen kam die Vermutung auf, daß die Zersetzung des Carbaminats vielleicht über Kohlendioxyd (CO_2) verläuft, indem das Carbaminat zuerst in Ammoniak und Kohlendioxyd dissoziiert wird, welch letzteres sich dann langsam zu Kohlensäure (H_2CO_3) und Carbonat hydratisiert. Diese Annahme führte zu einer Untersuchung des auch in anderer Beziehung interessanten Prozesses „$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$". Die für letzteren Prozeß erzielten Resultate erweitern die namentlich von Thiel und Strohecker gewonnenen und stimmen mit denselben überein; aus ihnen geht hervor, daß die Hydratation des Kohlendioxyds sehr schnell vonstatten geht, in schwach alkalischer Lösung jedoch mit einer verhältnismäßig geringen, gut meßbaren Geschwindigkeit, die um so größer ist, je alkalischer die Flüssigkeit ist. Diese Untersuchungen haben die Vermutung über den Reaktionsverlauf der Zersetzung des Carbaminats bestätigt; es ist nämlich in hohem Grade wahrscheinlich gemacht worden, daß die Geschwindigkeit, mit der Carbaminat in Carbonat umgewandelt wird, gewöhnlich durch die Geschwindigkeit bedingt wird, mit der Kohlendioxyd in Kohlensäure übergeht.

Siegfried[1]) und seine Mitarbeiter zeigten, daß Amine, Aminosäuren, Polypeptide, Peptone und Eiweißstoffe in alkalischer Flüssigkeit, genau wie das Ammoniak — in höherem oder geringerem Grade — Kohlendioxyd zu binden vermögen, wobei den Carbaminaten analoge Carbaminoverbindungen entstehen, z. B.

$$NH_3 + CO_2 = NH_2COOH,$$
$$CH_3NH_2 + CO_2 = CH_3NHCOOH,$$
$$\underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{CH_2}}NH_2 + CO_2 = \underset{\displaystyle COOH}{CH_2}NHCOOH.$$

Da es von bedeutendem Interesse ist, das Kohlendioxyd-Bindungsvermögen von Amid- und Imidogruppen genauer zu kennen, habe

[1]) *Z. physiolog. Chem.* 54 (1907—1908), 423 und 437.

ich die Untersuchung einiger dieser Carbaminoverbindungen nach denselben Prinzipien in Angriff genommen, die bei dem Ammoniumcarbaminat angewandt worden sind. In der gegenwärtigen Arbeit soll jedoch nur das Ammoniumcarbaminat besprochen werden.

A. Der Prozeß „$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$“.

a) Das Gleichgewicht.

Wenn Kohlendioxyd in Wasser gelöst wird, so wird etwas vom Kohlendioxyd zu Kohlensäure hydratisiert, die ihrerseits teilweise ionisiert wird:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3,$$
$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-;$$

wie groß der hydratisierte Teil ist, dafür hatte man bis vor einigen Jahren kein Versuchsmaterial. Im Jahre 1914 machten Thiel und Strohecker[1]) darauf aufmerksam, daß der hydratisierte Teil höchstens wenige Prozent ausmacht. Ihre Untersuchungsmethode läßt sich folgendermaßen skizzieren. Setzt man einen Unterschuß von Natriumhydroxyd zu kohlendioxydhaltigem Wasser in Anwesenheit eines passenden Indikators (Phenoltetrachlorphthalein), so dauert es einige Zeit, bis der Indikator aus alkalischer Farbe in saure Farbe umschlägt. Dieses Verhalten erklären Thiel und Strohecker in der Weise, daß die vorhandene Kohlensäure und das Bicarbonation momentan neutralisiert werden, während das Kohlendioxyd nicht direkt mit dem Natriumhydroxyd reagiert; aber allmählich wird es zu Kohlensäure hydratisiert, die dann sofort vom Natriumhydroxyd neutralisiert wird, und so geht die Reaktion weiter, bis alles Natriumhydroxyd neutralisiert ist und zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure Gleichgewicht besteht. Wenn man nun allmählich die zugesetzte Natriumhydroxydmenge vermindert, so muß man zuletzt zu einer solchen Menge Natriumhydroxyd gelangen, welche momentan neutralisiert wird, während die Neutralisation einer etwas größeren Menge Zeit erfordert. Die maximale Anzahl Mole Natriumhydroxyd, die in der Weise momentan von kohlendioxydhaltigem Wasser neutralisiert werden kann, setzen Thiel und Strohecker gleich der Summe der molaren Konzentrationen von nichtionisierter Kohlensäure und Bicarbonation. Sie finden, daß bei 4^0 in einer 0,008 mol. Lösung von Kohlendioxyd 1,23 % hydratisiert sind. Sie führen auch einige Versuche an, bei denen statt

[1]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* 47 (1914), 945.

Natriumhydroxyd Ammoniak angewandt wurde, und diese Versuche ergeben einen Hydratationsprozentsatz von nur 0,67. Welches von diesen Resultaten das richtigere ist, läßt sich schwer sagen; man kann es aber kaum bezweifeln, daß diese Zahlen die richtige Größenordnung angeben.

Die von mir angewandte Untersuchungsmethode beruht auf der, 1877 von Drechsel veröffentlichten Beobachtung, daß nicht sofort ein Niederschlag von Bariumcarbonat gebildet wird, wenn man gasförmiges Kohlendioxyd in stark ammoniakalisches Bariumchlorid einleitet, nachdem sich momentan nur Carbaminat bildet. Wenn man nun zu einem großen Überschuß von Ammoniakwasser kohlendioxydhaltiges Wasser setzt, so ist zu erwarten, daß alles Kohlendioxyd Carbaminat bildet, während Kohlensäure und Bicarbonation in Carbonat umgewandelt werden. In dieser stark ammoniakalischen Lösung ist das Carbaminat so beständig, daß man Zeit gewinnt, das Carbonat als Bariumcarbonat zu fällen, abzufiltrieren, zu waschen und zu titrieren. In einem breiten Zylinderglas wurden 100 cm^3 carbonatfreies Ammoniakwasser (etwa 15-n.) mittels eines Rührapparats in schnelle Bewegung versetzt, worauf ich aus einer Pipette 100 cm^3 0,072 mol. Kohlendioxydwasser in das Ammoniakwasser einlaufen ließ. Der bei 0^0 ausgeführte Versuch ergab, daß 1,5$^0/_0$ des Kohlendioxyds hydratisiert waren, dies ist ein Hydratationsprozentsatz von ähnlicher Größenordnung, wie der von Thiel und Strohecker gefundene.

Der Wert der Konstante, der gewöhnlich als „erste Ionisationskonstante der Kohlensäure“ bezeichnet wird, stellt bekanntlich keinen Ausdruck der wahren Stärke der Kohlensäure als Säure dar, da er so berechnet worden ist, daß im Nenner nicht nur die Konzentration von unionisierter Kohlensäure, sondern die Summe von unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd steht:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]+[CO_2]} = K_{(H_2CO_3 + CO_2)}.$$

Diese Konstante hat bei 0^0 den Wert $10^{-6,65}$. Mittels der gefundenen Hydratationsprozentzahlen ist man indessen imstande, einige Werte der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure zu berechnen:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3}.$$

Thiel und Strohecker haben $K_{H_2CO_3}$ bereits aus ihrem Ammo-

niakversuche berechnet; da sie aber hierbei einen nicht ganz richtigen Wert von $K_{(H_2CO_3 + CO_2)}$ benützt haben, so habe ich ihre Zahlen umgerechnet und für die Konstante $10^{-3,7}$ gefunden. Ihr Natriumhydroxyd-Versuch ergibt den Wert $10^{-4,4}$, mein eigener Versuch $10^{-4,8}$. Die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Werten ist also keineswegs eine gute, man darf aber hoffen, daß neue Untersuchungen eine sichere Bestimmung des Wertes der wahren Ionisationskonstante ergeben werden.

b) Die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds.

Mc Bain[1]) ist der erste, der darauf aufmerksam gemacht hat, daß die Neutralisation des Kohlendioxyds nicht momentan verläuft.

Lotte Pusch[2]) maß das Leitungsvermögen von kohlendioxydhaltigem Wasser so schnell wie möglich, nachdem das Kohlendioxyd gelöst wurde, sowie nach Verlauf von längerer Zeit. Sie findet, daß das Leitungsvermögen sich nicht verändert, das heißt, daß die Hydratation des Kohlendioxyds in diesem Aciditätsbereich außerordentlich schnell verläuft.

Für meine Untersuchungen über Carbaminatlösungen hatte namentlich die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds um $p_H = 10$ Interesse, und in diesem Aciditätsbereich liegen Messungen von Thiel und Strohecker[3]) vor.

Ihre Untersuchungsmethode beruht auf einer kolorimetrischen Wasserstoffionenmessung und läßt sich folgendermaßen skizzieren. Sie verwenden eine aus Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat in irgend einem Verhältnis hergestellte Standardlösung, zu der ein passender Indikator gesetzt worden ist; die Farbe der Lösung ist durch das Verhältnis zwischen Bicarbonat und Carbonat bestimmt, indem $[H^+] = K_{HCO_3^-} \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]}$ ist. In einem andern Glas mischen sie dann Natriumcarbonatlösung, kohlendioxydhaltiges Wasser und Indikator zusammen, worauf sie die Zeit messen, die beansprucht wird, bis die Lösung denselben Farbton annimmt, wie die Standardlösung, bis also die Mischung dieselbe Wasserstoffionenkonzentration und so dasselbe Verhältnis zwischen Bicarbonat und Carbonat aufweist, wie die Standardlösung. Daraus berechnen

---

[1]) *Journ. of the Chem. Soc. London* 101 (1912), 814.

[2]) *Z. f. Elektrochem.* 22 (1916), 206.

[3]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* 47 (1914), 1061; *Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm.* 31 (1916), 121.

sie, wieviel Kohlendioxyd hydratisiert worden ist, und finden, daß die Hydratation um so schneller verläuft, je alkalischer die Lösung ist. Sie berechnen auch eine Konstante, indem sie

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k[CO_2][OH^-]$$

setzen; der Wert der Konstante ist sehr schwankend. Thiel und Stroheckers Methode ist sehr schön und theoretisch unanfechtbar, es haften aber den Versuchen große Fehler an.

Meine Untersuchungsmethode beruht auf demselben Prinzip, wie die Bestimmung des Hydratationsprozentsatzes des Kohlendioxyds. Es werden z. B. zu 100 cm³ Natriumcarbonatlösung 100 cm³ kohlendioxydhaltiges Wasser gesetzt, und nach 5, 10 usw. Sek. 50 cm³ konzentriertes Ammoniakwasser zugefügt. Das Kohlendioxyd, das noch nicht hydratisiert worden ist, wird hierdurch in Carbaminat umgewandelt. Das Carbonat wird mit Bariumchlorid gefällt und das Bariumcarbonat abzentrifugiert; das Zentrifugat wird mit Bariumchlorid in mit Stöpseln geschlossenen Flaschen erwärmt, wodurch das Carbaminat in Bariumcarbonat übergeht, das abfiltriert, gewaschen und titriert wird. In Tab. 1 finden sich die Resultate einer Versuchsreihe bei 0°, zu der gleiche Volumina von 0,038 mol. kohlendioxydhaltigem Wasser und irgendeiner alkalischen Flüssigkeit, nämlich a) 0,1-n. Natriumhydroxyd, b) 0,1 mol. Natriumcarbonat, c) einer Lösung, die 0,08 mol. inbezug auf Natriumcarbonat und 0,02 mol. inbezug auf Natriumbicarbonat ist und d) einer Lösung, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumcarbonat und 0,04 mol. in bezug auf Natriumbicarbonat ist, angewandt wurden.

Tabelle 1.

Prozent Kohlendioxyd, die noch nicht hydratisiert sind. 0°.

Sek.	NaOH	Na_2CO_3	$\frac{Na_2CO_3}{NaHCO_3} = \frac{8}{2}$	$\frac{Na_2CO_3}{NaHCO_3} = \frac{6}{4}$
5	0	53	67	80
10	—	39	53	68
20	—	25	36	52
40	—	—	21	34
80	—	—	—	23

Da während der Versuche keine Maßregeln getroffen wurden, um zu verhindern, daß Kohlendioxyd in die Luft hinausgelangt,

können die in Tab. 1 angeführten Werte keine absolute Genauigkeit beanspruchen, doch können die Werte aus den Carbonatlösungen eine Geschwindigkeitskonstante ergeben, die bedeutend sicherer ist, als die THIEL-STROHECKER'sche.

Wenn die Hydratationsgeschwindigkeit der Hydroxylionenkonzentration proportional oder, was dasselbe bedeutet, der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, so hat man

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}.$$

Nun kann die Wasserstoffionenkonzentration eliminiert werden, indem

$$[H^+] = K_{HCO_3^-}\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]};$$

bezeichnen wir nun die Anfangskonzentrationen von Kohlendioxyd, Bicarbonat und Carbonat mit a, b und c und die Konzentration des hydratisierten Kohlendioxyds mit x, so erhält der Geschwindigkeitsausdruck (indem so oft 1 Mol Kohlendioxyd hydratisiert wird, 1 Mol Carbonation verschwindet und 2 Mol Bicarbonation gebildet werden) folgende Form:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}} \cdot \frac{(a-x)(c-x)}{b+2x}.$$

Nach der Integration erhält man einen Ausdruck, aus dem k_{CO_2} sich berechnen läßt. Die berechneten Werte schwanken um den mittleren Wert von $10^{-8,7}$ (Zeiteinheit: Stunde) mit einer Abweichung von höchstens 35 % nach jeder Seite.

Aus einem Einzelversuch geht hervor, daß die Hydratationsgeschwindigkeit bei 18° viel größer ist, als bei 0°; sie wurde 13mal so groß gefunden.

c) Die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure.

Setzt man einen Überschuß von Säure zu einer Natriumcarbonatlösung, so wird man naturgemäß erwarten, daß sich im ersten Augenblick Kohlensäure bildet:

$$CO_3^{--} + 2H^+ = H_2CO_3,$$

die sich allmählich anhydrieren wird. Versuche bei 0° mit Natriumcarbonat und Salzsäure zeigten, daß die momentan befreite Kohlensäure in weniger als 1 Sekunde in Kohlendioxyd umgewandelt war. Eine Natriumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure gemischt,

und 1 Sekunde später konzentriertes Ammoniakwasser zugesetzt; in der Lösung befanden sich ungefähr 100 % als Carbaminat; dies bedeutet, daß die Lösung nach 1 Sekunde Kohlendioxyd und nicht Kohlensäure enthielt. Wendet man aber eine schwächere Säure als Salzsäure, z. B. acetathaltige Essigsäure an, so kann es etwa 1 Minute dauern, bis die Kohlensäure anhydriert worden ist, wie dies aus Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + Acetat-Essigsäure. 0°.

Sekunden	% Kohlensäure, die anhydriert worden sind
1	7
3	14
10	37
18	51
60	81
180	82

Der Grund dazu, daß ich zuletzt nur etwa 80 % Kohlendioxyd und nicht etwa 100 % fand, liegt darin, daß zufolge des kräftigen Rührens Kohlendioxyd entwichen ist. Wird eine weniger acetathaltige Essigsäure als die obenstehende angewandt, so verläuft die Anhydrierung schneller.

Aus obigen Angaben geht hervor, daß die Kohlensäure in saurer Lösung um so schneller anhydriert wird, je saurer die Lösung ist. In alkalischer Lösung ($p_H = 10 - 12$) muß dagegen die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional sein; denn bei umkehrbaren Reaktionen müssen die Stoffe, welche den einen Prozeß katalysieren, auch den andern katalysieren, und wir fanden eben, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist.

B. Der Prozeß „$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$“.

Die Versuche zerfallen je nach den angewandten Lösungsmitteln in drei Gruppen. Als Lösungsmittel diente 1. Säure, 2. Wasser, Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak und 3. Natriumhydroxyd. Die meisten Versuche wurden bei 0°, einzelne bei 18° ausgeführt.

Analysenmethode. Das Carbonat wurde mittels Bariumchlorid ausgefällt, worauf die Carbaminatmenge im Filtrate in der bereits besprochenen Weise bestimmt wurde. Bevor die Tren-

nung von Carbonat und Carbaminat stattfand, wurde die Lösung mittels Natriumhydroxyd etwa 0,1-n. inbezug auf Hydroxylionen gemacht; in einer so alkalischen Flüssigkeit geht die Zersetzung des Carbaminats so langsam vonstatten, daß man von der Zersetzung absehen kann, welche stattfindet, bevor das Bariumcarbonat abgeschieden wird. Kontrollanalysen von Carbonat-Carbaminatlösungen, die durch Vermischen bekannter Mengen natriumhydroxydhaltiger Carbonatlösungen und Carbaminatlösungen hergestellt wurden, zeigten, daß man im Prozentsatz mit einem Fehler von einer Einheit zu rechnen hat.

a) Das Gleichgewicht.

Wird Carbaminat in einem Überschuß von Säure oder Natriumhydroxyd gelöst, so wird es ganz zersetzt; in Säure verläuft die Zersetzung im Laufe von 1 Sekunde, wogegen sie in Natriumhydroxyd sogar bei 18° mehrere Tage beanspruchen kann. Dagegen wird das Carbaminat nicht vollständig zersetzt, wenn es in Wasser, Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak gelöst wird.

In Tab. 3 sind die Resultate verschiedener Gleichgewichtsversuche bei 0° angeführt. Ich ging in allen Versuchen von einer 0,02 mol. Ammoniumcarbaminatlösung aus; der Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumchlorid und Ammoniak war aber verschieden. Die erste Kolumne der Tabelle links gibt die Molarität des Lösungsmittels in bezug auf Ammoniumchlorid an, die erste wagerechte Reihe die Molarität des Lösungsmittels in bezug auf Ammoniak. Die Tabelle zeigt, wie viel Prozent vom Carbaminat unverändert geblieben sind, als Gleichgewicht eingetreten ist. Man sieht, daß sowohl Ammoniumchlorid als Ammoniak den Carbaminatprozentsatz steigern. Versuche bei 18° ergaben ungefähr denselben Carbaminatprozentsatz, wie bei 0°.

Tabelle 3.

0,02 mol. Carbonat-Carbaminatlösungen. 0°.

% Carbaminat im Gleichgewicht.

NH_4Cl ↓ / → NH_3	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	—	9,4	—	—	17,1
0,05	4,6	12,7	16,1	20,8	—
0,10	—	—	18,5	23,6	—
0,20	5,5	15,1	20,6	26,7	31,9
0,40	—	—	—	28,6	—

Was eine Konstante des Carbonat-Carbaminatgleichgewichts betrifft, so ist es am natürlichsten, dieselbe für den Prozeß:

$$NH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_3$$

zu berechnen; dem entspricht

$$\frac{[NH_3] \cdot [HCO_3^-] f_a{}^{1)}}{[NH_2COO^-] f_a} = K_{\text{Gleichgewicht}}.$$

$[NH_2COO^-]$ kann der bei der Analyse gefundenen Carbaminatmolarität gleichgesetzt werden. Die Stärke der Carbaminsäure als Säure ist nämlich so groß (die Ionisationskonstante ist größer als $10^{-7} - 10^{-8}$ gefunden worden), daß man, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, von der Hydrolyse des Carbaminats in diesen Lösungen absehen kann.

Was $[HCO_3^-]$ betrifft, so beträgt die bei der Analyse gefundene Carbonatmenge die Summe von Bicarbonat und Carbonat; da die Gleichgewichtslösungen eine solche Acidität besitzen (p_H liegt um 10), daß Bicarbonation und Carbonation in Konzentrationen derselben Größenordnung vorhanden sind, so war es notwendig, dieselben zu berechnen, was mittels der folgenden 4 Gleichungen geschehen ist, die außerdem den Wert von $[NH_3]$ ergaben:

$[HCO_3^-] + [CO_3^{--}]$ = der bei der Analyse gefundenen Carbonatmenge,

$$[NH_3] = [NH_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-],$$

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{--}] + [NH_2COO^-],$$

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-] f_a}{[NH_4^+] f_a \cdot [CO_3^{--}] f_a^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCO_3^-} \cdot K_{NH_3}} = K_{(NH_4)_2CO_3}.$$

Tabelle 4 enthält die gefundenen Werte von $K_{\text{Gleichgewicht}}$. Der mittlere Wert ist 0,33. Bei 18° hat der Wert ungefähr dieselbe Größe.

---

[1]) f_a bezeichnet den Aktivitätskoeffizienten eines monovalenten Ions. Der Wert desselben ist nach der Bjerrum'schen Formel, $-\log f_a = k \sqrt[3]{c_{\text{ion}}}$, berechnet, wo c_{ion} die Ionennormalität bezeichnet, und k eine hier gleich 0,3 gesetzte Konstante ist; in obenstehender Gleichung können die Aktivitätskoeffizienten somit hinwegverkürzt werden. Für ein divalentes Ion ist $-\log f_a$ als doppelt so groß angesetzt worden. (Niels Bjerrum: De stærke Elektrolyters Dissociation, 16. skand. Naturforskermöte 1916, 226; s. auch *Z. f. Elektrochem.* **24** [1918], 321.)

Tabelle 4.

0,02 mol. Carbonat-Carbaminatlösungen. 0° C.

$K_{\text{Gleichgewicht}}$.

NH_4Cl ↓ / → NH_3	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	—	0,31	—	—	0,33
0,05	0,32	0,31	0,34	0,35	—
0,10	—	—	0,33	0,36	—
0,20	0,29	0,31	0,33	0,36	0,41
0,40	—	—	—	0,38	—

Mittels des Wertes von $K_{\text{Gleichgewicht}}$ läßt sich der Wert einer andern Gleichgewichtskonstante, deren wir später bedürfen werden, berechnen, nämlich der des Prozesses

$$NH_2COO^- + NH_4^+ = 2\,NH_3 + CO_2.$$

Diese Gleichung kann man erhalten durch Addition folgender 4 Gleichungen:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
$$NH_2COO^- + H_2O = NH_3 + HCO_3^-$$
$$H^+ + HCO_3^- = CO_2 + H_2O$$
$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

Durch Multiplikation der Massenwirkungsgleichungen dieser 4 Prozesse kommt man zur Massenwirkungsgleichung des oben genannten Prozesses:

$$\frac{[NH_3]^2 \cdot [CO_2]}{[NH_4^+][NH_2COO^-]} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{NH_3} \cdot K_{(H_2CO_3 + CO_2)}} = K_{\text{Diss.}}\,.$$

Der Wert von $K_{\text{Diss.}}$, die Dissoziationskonstante des Ammoniumcarbaminats, beträgt $10^{-3,83}$ bei 0°. Bei der Berechnung von $K_{\text{Diss.}}$ ist ein kleiner Fehler begangen worden, indem statt $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}$ der Wert von $K_{(H_2CO_3 + CO_2)}$ benutzt worden ist; der Fehler ist aber so klein, daß davon abgesehen werden kann.

In mehreren Fällen habe ich auch das Gleichgewicht sich von der Carbonatseite einstellen lassen, der Carbaminatprozentsatz im Gleichgewicht wird aber oft ein wenig kleiner sein als derjenige, den man von der Carbaminatseite erhält. Diese Abweichung wird dadurch erklärt, daß die Ammoniumcarbonatlösungen aus äquivalenten Mengen Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid hergestellt worden sind und somit Natriumchlorid enthalten; kochsalzhaltige Carbaminatlösungen ergeben nämlich auch einen geringeren Carbaminat-

prozentsatz, als ohne Natriumchlorid. Es wurden zwei 0,02 mol. Ammoniumcarbaminatlösungen hergestellt, die beide 0,05 mol. in bezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 mol. in bezug auf Ammoniak waren; die eine Lösung war aber zugleich 0,10 mol. inbezug auf Natriumchlorid. Beide Lösungen standen bei 0°, bis Gleichgewicht eingetreten war. 2 Analysen aus dem Versuch ohne Natriumchlorid ergaben 16,2 und 16,1°/$_0$ Carbaminat, während die Analysen für den Versuch mit Natriumchlorid 14,0 und 13,9°/$_0$ Carbaminat anzeigten. Die Versuche zeigen deutlich, daß das Natriumchlorid den Carbaminatprozentsatz herabsetzt, was theoretisch auch zu erwarten war. Die Bicarbonatkonzentration, die zur Berechnung von $K_{\text{Gleichgewicht}}$ benutzt werden soll, wird aus

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]} = f_a^2 \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \cdot K_{(NH_4)_2CO_3}$$

erhalten; je konzentrierter die Lösung in bezug auf Ionen ist, um so kleiner ist f_a, und um so kleiner wird das Verhältnis zwischen Bicarbonation und Carbonation, indem das Verhältnis zwischen Ammoniumion und Ammoniak als konstant betrachtet werden kann, wenn die Lösung in bezug auf diese beiden Stoffe wohldefiniert ist. Von zwei Carbonatlösungen, von denen die eine Natriumchlorid enthält, die aber im übrigen die gleiche Bruttozusammensetzung haben, enthält also die kochsalzhaltige weniger Bicarbonationen. Die Massenwirkungsgleichung

$$K_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{[NH_3][HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$$

zeigt, daß, wenn die Bicarbonatkonzentration vermindert wird, auch die Carbaminatkonzentration vermindert werden muß, indem die Ammoniakkonzentration in Lösungen, die in bezug auf Ammoniak wohldefiniert sind, als konstant betrachtet werden kann. Ist die Konzentration des Natriumchlorids im Verhältnis zur Konzentration der übrigen Elektrolyten verschwindend klein, so wird der Einfluß des Natriumchlorids auf den Carbaminatprozentsatz nicht bemerkbar sein.

b) Die Reaktionsgeschwindigkeit in saurer Lösung.

Wird Ammoniumcarbaminat in überschüssiger Säure — sogar auch in einer so schwachen Säure wie acetathaltige Essigsäure, selbst bei 0° — gelöst, so wird das Carbaminat im Verlauf von weniger als 1 Sekunde vollständig zersetzt. Ich werde durch ein

Beispiel, dessen Zahlenmaterial in Tab. 5 angeführt ist, dartun, wie dieses Resultat erhalten wurde. In einem breiten, flachen Zylinderglas befanden sich 50 cm^3 0,1 mol. Ammoniumcarbaminatlösung, die eine angemessene Menge Natriumhydroxyd enthielten, um das Carbaminat einigermaßen stabil zu machen. Diese Lösung wurde mittels eines mechanischen Rührapparats in schnelle Bewegung versetzt, worauf ein Überschuß von acetathaltiger Essigsäure zugesetzt wurde. Nach 1, 2 usw. Sekunden wurde der Prozeß durch Zusatz von überschüssigem Natriumhydroxyd zum Stillstand gebracht; die Analyse zeigte, daß die in der Weise stabilisierten Reaktionsgemische immer etwa 20 % Carbaminat enthielten. Es sind also jedenfalls 80 % vom Carbaminat durch die Säure zersetzt worden, tatsächlich ist aber die Zersetzung vom Carbaminat eine vollständige, denn eine Reihe von Versuchen, auf die ich hier nicht näher eingehen werde, zeigten, daß diese 20 % Carbaminat in dem Augenblick, in dem man das Natriumhydroxyd zusetzt, wiedergebildet werden. Direkt in dem Augenblick, in dem Säure zum Carbaminat gesetzt wird, wird es in Ammoniumsalz und Kohlendioxyd zersetzt; wenn nun zu einer solchen Lösung ein Überschuß von Natriumhydroxyd gefügt wird, so wird die Lösung eine ganz kurze Zeit lang gleichzeitig Kohlendioxyd, Ammoniak und Natriumhydroxyd enthalten. Das Ammoniak sucht, sich unter Bildung von Carbaminat des Kohlendioxyds zu bemächtigen, das Natriumhydroxyd aber, das Kohlendioxyd zu hydratisieren. Da beide Prozesse mit Geschwindigkeiten derselben Größenordnung vonstatten gehen, erhalten wir das Resultat, daß sowohl Carbaminat als Carbonat gebildet wird. Bei der zu den Versuchen von Tab. 5 angewandten Natriumhydroxydmenge, werden 20 % des Kohlendioxyds in Carbaminat verwandelt, während der Rest zu Carbonat hydratisiert wird; wird aber weniger Natriumhydroxyd angewandt, so kann man bis zu 60 % des Kohlendioxyds als Carbaminat erhalten; bei Anwendung von mehr Natriumhydroxyd kann man bis auf etwa 15 % Carbaminat hinabgelangen. Das Resultat (20 % Carbaminat) in der NaOH-Kolumne der Tab. 5 zeigt also, daß das Carbaminat in der Tat von der Säure vollständig zersetzt wird.

Um nun zu entscheiden, ob das Zersetzungsprodukt wirklich Kohlendioxyd und nicht Kohlensäure ist, wurden die Versuche wiederholt, und zwar mit der Abänderung, daß statt Natriumhydroxyd Ammoniak benutzt wurde. Ist das Zersetzungsprodukt Kohlendioxyd, so wird man etwa 100 % Carbaminat wieder gebildet

erhalten, ist es dagegen Kohlensäure, so wird Carbonat gebildet werden. Aus der NH_3-Kolumne der Tab. 5 sieht man, daß man ungefähr 100% Carbaminat wiedergebildet erhält. Einen triftigen Beweis dafür, daß das Zersetzungsprodukt in der Tat Kohlendioxyd ist, erhalten auch die Versuchsresultate in Tab. 6. Die Versuche dieser Tabelle sind denjenigen von Tab. 5 ganz analog, nur wurden sie mit einer Carbonatlösung ausgeführt. Sowohl die NaOH-Kolumne als die NH_3-Kolumne weisen zunehmende Carbaminatprozentsätze auf, was sich nur in der Weise deuten läßt, daß hier momentan Kohlensäure entsteht, die dann allmählich anhydriert wird.

Tabelle 5.

0,1 mol. NH_2COONH_4 + Acetat-Essigsäure.

Sek.	% Carbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	18	89
2	20	86
3	18	82
10	16	87

Tabelle 6.

0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + Acetat-Essigsäure.

Sek.	% Carbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	3	7
3	4	14
10	—	37
18	11	51
60	16	81
180	—	82

Die Prozesse, welche stattfinden, wenn eine Ammoniumcarbaminatlösung angesäuert wird, sind somit die folgenden:

$$NH_2COO^- + NH_4^+ = 2NH_3 + CO_2,$$
$$2NH_3 + 2H^+ = 2NH_4^+.$$

Beide Prozesse sind reversibel und verlaufen momentan. In einer beliebigen Carbaminatlösung — ob zwischen Carbonat und Carbaminat Gleichgewicht herrscht oder nicht — werden die 4 Komponenten des ersten Prozesses miteinander immer in Gleichgewicht sein. Der Wert der Dissoziationskonstante des Ammoniumcarbaminats, $K_{Diss.}$, der unter der Voraussetzung von bestehendem Gleichgewicht zwischen Carbonat und Carbaminat berechnet wurde, gilt also auch, wenn dies Gleichgewicht nicht eingetreten ist. Dies setzt uns in den Stand, die Kohlendioxydkonzentration einer beliebigen Carbaminatlösung zu berechnen, wenn wir nur die Konzentrationen des Carbaminations, des Ammoniumions und des Ammoniaks kennen.

c) Die Reaktionsgeschwindigkeit in ammoniak-ammoniumsalzhaltiger Lösung.

Zur Orientierung soll zunächst angeführt werden, daß in einer 0,05 mol. Carbaminatlösung von 0° das Gleichgewicht im Laufe von etwa 24 Stunden erreicht wird, wenn das Lösungsmittel reines Wasser ist, im Laufe von etwa 3 × 24 Stunden, falls das Lösungsmittel 0,1 n. inbezug auf Ammoniak ist, und im Laufe von etwa 10 × 24 Stunden, wenn das Lösungsmittel 0,4 n. inbezug auf Ammoniak ist. Bei 18° verläuft der Prozeß mehr als 20 mal rascher, als bei 0°.

Berechnet man aus den Geschwindigkeitsversuchen (von sowohl der Carbaminatseite als der Carbonatseite) den Wert von

$$\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x},$$

(den Ausdruck eines nicht vollständig verlaufenden Prozesses, der von beiden Seiten monomolekular ist), so erhält man nur dann konstante Werte, wenn die Ammoniakkonzentration während des ganzen Prozesses wohldefiniert war. In den Fällen, in denen die Werte des obigen Ausdrucks konstant oder einigermaßen konstant waren, sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Carbaminats und der Zersetzung des Carbonats berechnet worden. In Tab. 7 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Carbaminats angeführt.

Tabelle 7.

0,02 mol. Carbaminatlösungen.
Die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Carbaminats. 0°.
Zeiteinheit: Stunde.

Experimentell.

NH_4Cl ↓ / → NH_3	0,05	0,10	0,20	0,40
0	0,046	—	—	0,006
0,05	0,051	0,025	0,012	—
0,10	—	0,026	0,013	—
0,20	0,059	0,030	0,014	0,007
0,40	—	—	0,016	—
		Berechnet		
—	0,056	0,028	0,014	0,007

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Carbaminats umgekehrt proportional der Ammoniakkonzentration sind; dagegen spielt hier die Wasserstoffionenkonzentration keine nennenswerte Rolle, wenn auch eine Neigung zu

einer Erhöhung der Konstante besteht, wenn die Wasserstoffionenkonzentration zufolge Steigerung der Ammoniumchloridkonzenzentration zunimmt. Man darf im allgemeinen schreiben

$$\frac{d\,[\text{Carbaminat}]}{d\,t} = -k\,\frac{[\text{Carbaminat}]}{[NH_3]},$$

und es hat sich gezeigt, daß man rechnerisch zu demselben Geschwindigkeitsausdruck kommt, wenn man annimmt, daß die Zersetzung des Carbaminats durch folgende Zwischenstufen verläuft:

1. $NH_2COO^- + NH_4^+ = 2\,NH_3 + CO_2$,
2. $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$,
3. $H_2CO_3 + 2\,NH_3 = (NH_4)_2CO_3$.

In dem Augenblick, in dem das Ammoniumcarbaminat gelöst wird, wird es mehr oder minder — je nach dem Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumion und Ammoniak — in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert. Die Menge vom Kohlendioxyd ist durch den Wert von $K_{\text{Diss.}}$ bestimmt; beispielsweise soll angeführt werden, daß in einer 0,02 mol. Ammoniumcarbaminatlösung im Lösungsaugenblick 19 % des Carbaminats dissoziiert sind, wenn das Lösungsmittel eine 0,20 n.-Ammoniumchloridlösung ist, aber nur 0,009 %, wenn als Lösungsmittel 0,40 n.-Ammoniakwasser benutzt wird. Im Lösungsaugenblick selbst wird die Lösung nur Kohlendioxyd, aber keine Kohlensäure enthalten. Es besteht also kein Gleichgewicht; etwas vom Kohlendioxyd wird nun hydratisiert, die gebildete Kohlensäure wird aber unter Bildung von Carbonat oder Bicarbonat durch Ammoniak neutralisiert; demzufolge muß mehr Carbaminat in Kohlendioxyd dissoziiert werden, das wiederum hydratisiert wird usw., bis zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure Gleichgewicht eingetreten ist.

Was die 3 genannten Prozesse betrifft, so wissen wir, daß der 1. und der 3. momentan oder praktisch gesprochen momentan verlaufen, wogegen die Hydratation des Kohlendioxyds in Lösungen mit $p_H = 10$ Zeit erfordert. Es muß daher diese Hydratationsgeschwindigkeit sein, die die Geschwindigkeit der Zersetzung des Carbaminats bedingt. Nach dieser Hypothese erhält man, wenn man sich erinnert, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in diesem Aciditätsbereich der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, den Ausdruck:

$$\frac{d\,[NH_2COO^-]}{d\,t} = -k_{CO_2}\,\frac{[CO_2]}{[H^+]}.$$

Werden hierin

$$[CO_2] = K_{Diss.} \frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[NH_3]^2} \quad \text{und} \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

gesetzt, so nimmt der Ausdruck folgende Form an:

$$\frac{d[NH_2COO^-]}{dt} = -\frac{k_{CO_2} \cdot K_{Diss.} \cdot K_{NH_3}}{K_{H_2O}} \cdot \frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]},$$

welcher Ausdruck dem auf Grund der Versuche empirisch aufgestellten identisch ist. Die Werte der 4 im Geschwindigkeitsausdruck enthaltenen Konstanten kennen wir einigermaßen genau; der Konstantenbruch hat bei 0° den Wert 0,0028. Es war also möglich, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Carbaminats, welche die Hypothese erfordert, zu berechnen, und aus Tab. 7 ergibt sich, daß diese berechneten Konstanten mit den experimentell gefundenen einigermaßen übereinstimmen.

Dem Reaktionsverlaufe beim Übergang des Carbaminats in Carbonat analog, ist es natürlich, anzunehmen, daß sich der Übergang des Carbonats in Carbaminat durch die reziproken Prozesse abspielt, und daß also die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure die Zersetzungsgeschwindigkeit des Carbonats bedingt. Die Versuche ergeben in grober Annäherung folgenden Geschwindigkeitsausdruck:

$$\frac{d\,[\text{Carbonat}]}{dt} = -k[HCO_3^-];$$

dieser Ausdruck stimmt mit der Hypothese überein.

d) Die Reaktionsgeschwindigkeit in natriumhydroxydhaltiger Lösung.

Das Carbaminat wird vollständig, aber langsam zersetzt in Flüssigkeiten, die reich an Hydroxylionen sind. Bei 18° ist die Zersetzung, praktisch gesprochen, im Laufe von 3 Tagen beendigt, wenn die Hydroxylionennormalität etwa 0,10 beträgt, beansprucht aber bei einer Hydroxylionennormalität von etwa 1,0 über einen Monat. Bei 0° ist die Geschwindigkeit um mehr als 20 mal kleiner. Die Resultate sind in Tab. 8 angeführt.

Tabelle 8.

NH_2COONH_4 in NaOH. Zeiteinheit: Stunde.

Temperatur	Molarität des Lösungsmittels von NaOH	Molarität von NH_2COONH_4	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
18	0,15	0,05	0,0260
18	1,00	0,05	0,00164
18	0,10	0,02	0,0299
0	0,15	0,05	0,00100

Die Zersetzung hat einen monomolekularen Verlauf, aber die Hypothese, die sich bei den Versuchen mit ammoniak-ammoniumhaltigen Flüssigkeiten als fruchtbar erwies, scheint die Verhältnisse hier nicht erklären zu können.

Die obenstehende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule in Kopenhagen ausgeführt worden. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. NIELS BJERRUM, möchte ich für mannigfache Anregung und stetes Interesse, die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen besten Dank aussprechen.

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium der königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1921.

Über hochbasische Lithiumsalze schwacher anorganischer Säuren.

Von Arthur Rosenheim und Werner Reglin.[1]

Das zwiespältige Verhalten der Lithiumsalze, die in ihren Eigenschaften teilweise den Alkalisalzen, teilweise aber den Erdalkalisalzen sich anschließen, ist wohlbekannt und vielfach untersucht. Während die Lithiumsalze meist starker Säuren, wie z. B. der Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, der Salpetersäure und Schwefelsäure den anderen Alkalisalzen entsprechend leichter löslich sind als diese und einen positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen, sind das Lithiumfluorid, das dreibasische Phosphat, das zweibasische Phosphit und viele andere entsprechend den Erdalkalisalzen wenig löslich und haben meist einen negativen Temperaturkoeffizienten. Es sind dies vielfach die Salze solcher Säuren, die wie die Fluorwasserstoffsäure und wohl auch die Phosphorsäure und phosphorige Säure[2]) polymere oder zum mindesten assoziierte Moleküle auch in wäßrigen Lösungen bilden.

Die Untersuchung der höchstbasischen Lithiumsalze der Tellursäure, der Antimonsäure und Perjodsäure[3]) scheinen diesen Zusammenhang zu bestätigen und zeigen, daß diese kristallisierten Verbindungen wie Kolloide aus konzentrierten Lithiumlaugen Lithiumhydroxyd stark adsorbieren.

Bei der Darstellung des kristallisierten Lithiumsilicats, $Li_2SiO_3 \cdot H_2O$, hat K. A. Vesterberg[4]) Beobachtungen gemacht, die ähnliche Deutungen zulassen.

---

[1]) W. Reglin, Inauguraldissertation (Manuskript), Berlin 1920.

[2]) Alice Italiener: „Über phosphorige Säure und ihre Salze", Dissertation, Berlin 1917.

[3]) A. Rosenheim und G. Jander, *Kolloid-Zeitschr.* 22 (1918), 1; G. Jander, *Kolloid-Zeitschr.* 24 (1918), 4; A. Rosenheim u. E. Loewenthal, *Kolloid-Zeitschr.* 25 (1919), 53.

[4]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* 110 (1920), 48.

Diese Gesichtspunkte gaben die Veranlassung, eine Reihe von hochbasischen Lithiumsalzen schwacher anorganischer Säuren darzustellen und ihr Verhalten in Lösungen zu untersuchen in der Absicht, zu ermitteln, ob auch bei ihnen sich die Eigenschaften kolloider oder halbkolloider Stoffe zeigen würden.

I. 2-Lithium-1-Hydro-phosphit.

Durch Zusatz von Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxyd zu einer Lösung von phosphoriger Säure, bis Methylorange in der Farbe umschlug, erhielt Amat[1]) aus sirupöser Lösung das sehr leicht lösliche Lithium-2-Hydro-phosphit, LiH_2PO_3.

Dampft man eine Lösung von 1 Mol Li_2CO_3 in 1 Mol H_3PO_3-Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich in der Wärme als kristallinischer, aus feinen, vierseitigen Blättchen bestehender Niederschlag das 2-Lithium-1-Hydrophosphit ab. Die Analyse[2]) der Verbindung führte zu der Formel.

$Li_2HPO_3 \cdot H_2O$.

Berechnet:	Li	12,41			HPO_3	71,57		
Gefunden:	Li	12,35	12,26	12,46	HPO_3	71,53	71,22	71,20

Die Löslichkeitsbestimmungen der Verbindung zeigten, wie schon bei der Darstellung beobachtet wurde, daß dieselbe einen negativen Temperaturkoeffizienten hat:

Löslichkeit von $Li_2HPO_3 \cdot H_2O$ in Wasser.

t:	0	25	30	35	40	45	51	61	98
Li_2HPO_3 in 100 g Lösung:	9,07	7,47	7,07	6,82	6,64	6,29	6,09	5,75	4,24

Der Bodenkörper war innerhalb des ganzen untersuchten Gebietes das 1-Hydrat.

Diese geringe Löslichkeit unterscheidet sich außerordentlich von der des entsprechenden Natriumsalzes, $Na_2HPO_3 \cdot 5{,}5\,H_2O$, die A. Italiener bestimmt hat.[3])

Löslichkeit von $Na_2HPO_3 \cdot 5{,}5\,H_2O$ in Wasser (A. Italiener).

t:	0	20	25	30	38	43
Na_2HPO_3 in 100 g Lösung:	80,72	81,06	82,21	84,96	91,94	92,7

Die Wasserstoffionenkonzentration einer äquivalent nor-

[1]) *Ann. Chim. Phys.* [6] 24 (1891), 308.

[2]) Nach A. Italiener (l. c.) lassen sich phosphorige Säure und Alkaliphosphite alkalimetrisch bzw. azidimetrisch scharf titrieren, und zwar erfolgt der Farbenumschlag bei Anwendung von Methylorange als Indikator bei der Bildung des einbasischen Alkali-2-Hydrophosphits bei Anwendung von α-Naphtholphthaleins bei der Bildung des zweibasischen 2-Alkali-1-Hydrophosphits.

[3]) Dissert. (l. c.), S. 28.

malen Lösung von $Li_2HPO_3 \cdot H_2O$ bei 20° wurde nach der Gaskettenmethode durch Bestimmung des Potentials der Wasserstoffelektrode in 1-n. Li_2HPO_3-Lösung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Es ergab sich als Mittel der Messungen an drei Elektroden: die Wasserstoffzahl $p \cdot H = 8{,}14$, und mithin die Wasserstoffionenkonzentration $[H^\cdot] = 7{,}34 \cdot 10^{-9}$ g im Liter bei 20°.

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von A. Italiener[1]) nach der Indikatorenmethode von Sörensen für die Lösung von Na_2HPO_3 ermittelten Werte: $[H^\cdot] = 1 \cdot 10^{-9}$ g im Liter bei 20°.

Dies beweist, daß, wie zu erwarten ist, trotz der verschiedenen Löslichkeit der recht hohe Hydrolysengrad des Lithium- und Natriumsalzes der Größenordnung nach gleich ist.

Äquivalentes Leitvermögen von Li_2HPO_3-Lösungen bei 25°.

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:	68,1	72,6	76,4	82,1	86,0	102,4

$$\Delta = \lambda_{1024} = \lambda_{32} = 34{,}3.$$

Gefrierpunktserniedrigung von Li_2HPO_3-Lösung.

$Li_2HPO_3 \cdot H_2O$ in g	Li_2HPO_3 wasserfrei in g	Wasser in g	Gefrierpunktserniedrigung in °	Molare Konzentration im Liter	Molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers gefunden	van't Hoffscher Faktor J.
0,4014	0,3368	19,243	0,820	0,1864	43,99	2,37
0,4934	0,4141	19,26	0,890	0,229	38,88	2,09
0,6689	0,5614	19,29	1,2830	0,3098	41,40	2,23
0.9095	0,7533	19,33	1,7550	0,420	41,75	2,25
1,1175	0,9380	19,36	2,208	0,516	42,80	2,30
1,2445	1,0440	19,38	2,363	0,574	41,19	2,21
1,4076	1,1810	19,41	2,710	0,648	41,82	2,25

Aus diesen Werten lassen sich Schlüsse auf eine Assoziation des Phosphits etwa zu $(Li_2HPO_3)_2$, wie sie die Messungen von A. Italiener für die phosphorige Säure wahrscheinlich machen, nicht ziehen, sie stehen im Einklang mit den Werten, die für ein etwas hydrolytisch gespaltenes zweibasisches Salz zu erwarten sind.

Anzeichen für adsorptive Eigenschaften des $Li_2HPO_3 \cdot H_2O$ wurden nicht gefunden. Auch aus konzentrierten Lösungen von LiOH schied sich das Salz rein aus, ohne LiOH zu adsorbieren.

[1]) Dissert., S. 14.

II. Lithiumsubphosphat, $Li_2PO_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$.

Salzer[1]), sowie Rammelberg[2]) haben dies Salz als schwer löslichen Niederschlag durch Absättigung von Unterphosphorsäure mit Lithiumcarbonat erhalten. Übersättigt man eine wäßrige Lösung von Natriumhydrosubphosphat, $NaHPO_3 \cdot 3\,H_2O$, mit Lithiumhydroxyd, so fällt die Verbindung in weißen, mikroskopischen, farrenkrautähnlichen Kristallen aus.

	$Li_2PO_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$.					
Berechnet:	Li 8,90			PO_3 50,70	
Gefunden:	Li 8,83	8,90	8,79	PO_3 50,89	50,59

Bei Versuchen, die Löslichkeit dieses Salzes zu bestimmen, zeigte es sich, daß nach den üblichen Methoden die Absättigung außerordentlich langsam vor sich ging und dann nur trübe, auch bei mehrtägigem Absetzen sich nicht klärende Lösungen erhalten wurden, die scheinbar kolloidal, auch durch Filtration kaum zu reinigen waren. Die ausgeführten Bestimmungen konnten demnach zuverlässige Werte nicht ergeben und waren dieselben jedenfalls viel zu hoch. Es seien deshalb nur die folgenden Zahlen angeführt, die zeigen, daß die Verbindung sehr wenig löslich ist und wahrscheinlich auch einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit hat.

Bei 0° enthielt eine 504 Stdn. abgesätt. Lös. in 100 g 0,1018 g Li_2PO_3
„ 25° „ „ 168 „ „ „ „ 100 g 0,0575 g Li_2PO_3
„ 40° „ „ 168 „ „ „ „ 100 g 0,0480 g Li_2PO_3

Es wurde daher versucht, eine genaue Bestimmung der Löslichkeit aus dem Leitvermögen der gesättigten Lösungen nach der von Böttger[3]) vielfach angewandten Methode zu berechnen. Zu diesem Zwecke mußten die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des Salzes bekannt sein. Die des Lithiums ist nach Kohlrausch und Holborn[4]) $U_{Li} = 33{,}4$ bei 18° im reziproken Ohm und der Temperaturkoeffizient = 0,027 pro Grad.

Um die Wanderungsgeschwindigkeit des $(PO_3)''$-Anions zu ermitteln, wurde die Überführungszahl des HPO_3'-Anions in einer 0,1-n. Lösung von $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ bei 16° bestimmt. Verwendet wurde ein aus zwei U-Röhren zusammengesetzter Apparat

---

[1]) *Ann.* **194**, 32.

[2]) *Journ. prakt. Chem.* [2] **45** (1892), 153.

[3]) *Z. phys. Chem.* **46** (1903), 521.

[4]) „Das Leitvermögen der Elektrolyte", II. Auflage, 1916, Tabelle 8a.

mit Platinelektroden, ähnlich der von W. BEIN[1]) angegebenen Vorrichtung. Eingeschaltet war ein Silbervoltameter; analysiert wurde jedesmal sowohl die Anoden-, wie die Kathoden- und die unveränderte Mittelschicht.

Drei Versuche von sehr verschiedener Zeitdauer ergaben für die Überführungszahl von $(HPO_3)'$:

I. 0,423,
II. 0,426,
III. 0,479.

Da der letzte Wert mit einem kleinen Versuchsfehler behaftet war, ist als Mittel 0,425 anzusehen.

Um hieraus mit Hilfe der Formel von HITTORF:

$$n = \frac{v}{u + v}$$

die Wanderungsgeschwindigkeit v des HPO_3'-Ions zu berechnen, ist die Wanderungsgeschwindigkeit u von $Na^{\cdot}$ einzusetzen. Dieselbe bebeträgt im reziproken Ohm für 18° nach KOHLRAUSCH-HOLBORN $u = 36{,}4$ für 0,1-n. Lösungen und bei Annahme des Temperaturkoeffizienten 0,027 $u^{16^0} = 34{,}4$. Hieraus ergibt sich:

$$v^{16^0} = \frac{n \cdot u}{1 - n} = \frac{0{,}425 \cdot 34{,}4}{0{,}575} = 25{,}4$$

und bei Annahme des Temperaturkoeffizienten 0,027 $v^{25^0}_{HPO_3'} = 31{,}6$ in reziproken Ohm.

Dieser Wert kann naturgemäß nur ein roher Näherungswert sein[2]); denn er ist unter der Voraussetzung erhalten, daß $NaHPO_3$ nur in $Na^{\cdot}$- und $HPO_3^{\cdot}$-Ionen dissoziiert, was nicht voll zutrifft, wie sich aus den unten verzeichneten Werten des äquivalenten Leitvermögens von $NaHPO_3$-Lösungen ergibt. Immerhin findet er seine Bestätigung beim Vergleiche mit den Werten des äquivalenten Leitvermögens. Dasselbe wurde mit einem ganz reinen, mehrfach sorgfältig umkristallisierten Präparat von $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ bestimmt, und es wurden folgende Zahlen erhalten, die mit den früher von A. ROSENHEIM und W. STADLER[3]) erhaltenen Werten verglichen seien.

---

[1]) *Z. phys. Chem.* 27 (1898), 1.

[2]) Die Wahrscheinlichkeit dieses Wertes wird immerhin bestätigt durch die von WEGSCHEIDER für das Phosphation H_2PO_4'' ermittelte Wanderungsgeschwindigkeit $v^{25^0}_{H_2PO_4''} = 33{,}5$.

[3]) *Ber.* 39 (1906), 2839.

Äquivalentes Leitvermögen von $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ bei 25°.

v:	8	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	71,8	78,8	86,1	92,2	95,9	98,1	100,7	101,6
λ (R. u. St.):		78,8	81,6	88,1	94,5	100,2	105,9	111,9

Aus den obigen Wanderungsgeschwindigkeiten für $Na^{\cdot}$ und $HPO_3^{\cdot}$ bei 25° in 0,1-n. Lösung ergibt sich nach dem Kohlrausch-schen Gesetze, das streng allerdings nur für unendliche Verdünnung gilt, das äquivalente Leitvermögen für $NaHPO_3$ in 0,1-n. Lösung $\lambda = u_{Na}^{25^0} + v_{HPO_3}^{25^0} = 43,3 + 31,6 = 74,9$, während oben für $v = 8$ $\lambda = 71,8$ und $v = 16$ $\lambda = 78,8$ gefunden wurde.

Um nun aus der Wanderungsgeschwindigkeit von HPO_3' die des PO_3''-Ions abzuleiten, wurde eine von Wegscheider[1]) aufgefundene Beziehung zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten ein- und zweiwertiger Ionen zweibasischer Säuren, die sich um $H^{\cdot}$ unterscheiden, verwendet. So beträgt dieses Verhältnis z. B. für HPO_4'' zu H_2PO_4' 1,64.

Nimmt man dasselbe Verhältnis für PO_3'' zu HPO_3' an, so ist $v_{PO_3''}^{25^0} = 51,8$ für 0,1-n. Lösung.

Für unendlich verdünnte Lösungen ist die Wanderungsgeschwindigkeit im allgemeinen 15—16 $^0/_0$ größer als für 0,1-n. Lösungen.[2]) Es würde danach annähernd werden $v_{PO_3''}^{25^0} = 60,8$. Da für unendlich verdünnte Lsöungen $u_{Li}^{25^0} = 39,7$ ist[2]), so wird das äquivalente Leitvermögen für Li_2PO_3 bei 25° nach dem Kohlrauschschen Gesetz:

$$\lambda_{\infty}^{25^0} = u_{Li}^{25^0} + v_{PO_3}^{25^0} = 39,7 + 60,8 = 100,5$$

sein.

Zur Bestimmung des Leitvermögens der gesättigten Li_2PO_3-Lösung wurde ein Lithiumsubphosphat verwendet, das durch Fällung von reinstem $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$ mit reinster Lithiumhydroxydlösung und erschöpfendem Auswaschen zuletzt mit „Leitfähigkeitswasser" ($k = 3,2 \cdot 10^{-6}$) dargestellt war. Die gesättigte Lösung wurde in dem aus Jenaer Glas hergestellten und gedämpften Leitfähigkeitsgefäß dargestellt. Im Gefäß befand sich stets ein Überschuß des Bodenkörpers. Das Leitvermögen der Lösungen wurde nach mehrtägigem Schütteln gemessen und die Messungen nach stets erneutem Schütteln so lange wiederholt, bis Konstanz eingetreten war. Dann

---

[1]) *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien* **101** (1902), 10; vgl. Böttger, *Z. phys. Chem.* **46** (1903), 593.

[2]) Vgl. Kohlrausch, Halbom, l. c., Tabelle 8a.

wurde die Lösung abgegossen und ein neuer Aufguß hergestellt und gemessen.

Die ersten Lösungen konnten noch geringe Mengen des leichter löslichen Na_2PO_3 enthalten. Es wurden folgende Werte erhalten:

Spezifisches Leitvermögen von gesättigten Li_2PO_3-Lösungen bei 25°.

Aufguß 1	$k = 5{,}11 \cdot 10^{-4}$
„ 2	$k = 3{,}09 \cdot 10^{-4}$
„ 3	$k = 2{,}834 \cdot 10^{-4}$
„ 4	$k = 2{,}694 \cdot 10^{-4}$
„ 5	$k = 2{,}799 \cdot 10^{-4}$
„ 6	$k = 2{,}763 \cdot 10^{-4}$
Mittel von 3—6	$k = 2{,}772 \cdot 10^{-4}$
Leitfähigkeitswasser	$k = 0{,}032 \cdot 10^{-4}$
	$k = 2{,}740 \cdot 10^{-4}$

Hieraus ergibt sich die äquivalente Konzentration der Lösung:

$$\eta = \frac{k}{\lambda_\infty} = \frac{2{,}74 \cdot 10^{-4}}{100{,}5} = 2{,}73 \cdot 10^{-6} \text{ Mol } \frac{Li_2PO_3}{2} \text{ im Liter.}$$

Das Äquivalentgewicht von Li_2PO_3 beträgt 46,46. Mithin enthält bei 25° ein Liter Li_2PO_3-Lösung 0,1267 g Li_2PO_3.

Diese Zahl kann aus den oben angeführten Gründen, da die Wanderungsgeschwindigkeit des PO_3''-Ions nur annähernd zu bestimmen und mithin der Werte für λ_∞ von Li_2PO_3 nur ein unterer Grenzwert ist, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen. Sie stellt aber, da wahrscheinlich sowohl die Wanderungsgeschwindigkeit wie λ_∞ höher sind, einen oberen Grenzwert dar und beweist, daß die wahre Löslichkeit von Li_2PO_3 sicherlich viel geringer ist, als oben bei direkten Löslichkeitsbestimmungen gefunden wurde (0,0575 g Li_2PO_3 in 100 g Lösung bei 25°). Ob die scheinbar kolloide Lösung als wirklich kolloidal anzusprechen ist, oder eine nichtkolloide Suspension ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

III. Lithiumphosphat, Li_3PO_4.

Das dreibasische Lithiumphosphat ist schon mehrfach untersucht worden und wird wegen seiner geringen Löslichkeit häufig zur analytischen Abscheidung des Lithiums empfohlen. Widerspruchsvoll sind die Angaben über den Wassergehalt des Salzes. Nach Rammelsberg[1]) hält es schwankende Mengen Wasser fest gebunden, nach W. Mayer[2]) entspricht es der Formel $2Li_3PO_4 \cdot H_2O$.

---

[1]) *Pogg. Ann.* 76 (1849), 261.

[2]) *Ann.* 98 (1856), 206.

Durch Zusatz von Phosphorsäurelösung zu einem Überschuß von Lithiumhydroxydlösung erhält man das Salz als mikrokristallinischen, wenig löslichen Niederschlag. Die Analyse des gut Ausgewaschenen an der Luft bei ca. 16° zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates führte zu der Formel;

$Li_3PO_4 \cdot 2H_2O$.

Berechnet:	Li	13,70		PO_4	62,58		H_2O	23,72	
Gefunden:	Li	13,50	13,36	PO_4	62,53	62,46	H_2O	23,90	23,78

Das Wasser wird aber entsprechend den Beobachtungen MAYERS leicht abgegeben, und nach mehrtägigem Trocknen bei ca. 60° erhält man Gewichtskonstanz bei Entstehung des $^1/_2$-Hydrates.

$Li_3PO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$.

Berechnet:	Li	16,67		PO_4	76,10		H_2O	7,23	
Gefunden:	Li	16,51	16,50	PO_4	76,34	76,18	H_2O	7,30	7,27

Nach RAMMELSBERG löst sich 1 Teil des Salzes in 833 Teilen Wasser, d. h. 0,120 g in 100 g Wasser, nach MAYER dagegen bei 15—18° 1 Teil in 2539 Teilen Wasser, d. h. 0,0394 g in 100 g Wasser.

Bei Versuchen, die Löslichkeit möglichst genau nach den üblichen Methoden zu bestimmen, wurden dieselben Beobachtungen wie bei dem Subphosphat gemacht: es wurden nach mehrwöchentlicher Absättigung (14—21 Tage) bei konstanter Temperatur nur kolloidartige unfiltrierbare Suspensionen erhalten, deren analytische Untersuchung zu reproduzierbaren Werten nicht führten.

Es wurde deshalb ebenso wie beim Subphosphat die Löslichkeit aus der Bestimmung des spezifischen Leitvermögens der bei 25° gesättigten Lösung ermittelt.

Spezifisches Leitvermögen der gesättigten Li_3PO_4-Lösung bei 25°.

Aufguß 1	$k = 20{,}1 \cdot 10^{-4}$
„ 2	$k = 11{,}5 \cdot 10^{-4}$
„ 3	$k = 10{,}8 \cdot 10^{-4}$
„ 4	$k = 9{,}51 \cdot 10^{-4}$
„ 5	$k = 9{,}43 \cdot 10^{-4}$
„ 6	$k = 9{,}24 \cdot 10^{-4}$
„ 7	$k = 9{,}24 \cdot 10^{-4}$
„ 8	$k = 9{,}25 \cdot 10^{-4}$
Mittel von 4—8	$k = 9{,}40 \cdot 10^{-4}$
Leitfähigkeitswasser	$k = 0{,}03 \cdot 10^{-4}$
	$k = 9{,}37 \cdot 10^{-4}$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Li˙-Ions ist bei 25° = 39,7, die des PO_4'''-Ions nach Böttger[1]) = 82,3. Es ergibt sich hiermit die äquivalente Konzentration der Lösung:

$$\eta = \frac{k}{\lambda_\infty} = \frac{9{,}37 \cdot 10^{-4}}{122} = 7{,}688 \cdot 10^{-6} \text{ Mol } \frac{Li_3PO_4}{3} \text{ im Liter.}$$

Das Äquivalentgewicht von Li_3PO_4 beträgt 38,7. Mithin enthält bei 25° ein Liter Li_3PO_4-Lösung 0,297 g Li_3PO_4. Die Löslichkeit ist hiernach höher als die des Subphosphats. Der erhaltene Wert steht dem von Mayer gefundenen am nächsten.

IV. Drei- und vierbasische Lithiumvanadinate.

Während die sauren Vanadinate entsprechend den Salzen der anderen schwachen Metallsäuren, wie die Molybdänate usw., zu den Polysalzen komplizierter Zusammensetzung gehören, entsprechen die hochbasischen Reihen der Alkalivanadinate den Phosphaten in ihrer Zusammensetzung. Außer den dreibasischen „Alkaliorthovanadinaten“ $R_3VO_4 \cdot xH_2O$ existieren nach Ditte[2]) noch vierbasische Alkalivanadinate, die durch Eintragen von Vanadiumpentoxyd in überschüssige Alkalilaugen entstehen sollen. Er beschreibt hier — allerdings ohne jede analytischen Belege — die Verbindungen:

$$4K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 20H_2O \text{ — } 4Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 30H_2O \text{ — } 4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O \text{ — } 4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 14H_2O.$$

Das 1-Hydrat des Lithiumsalzes soll sich beim Eintragen einer mit V_2O_5 abgesättigten Lösung von Li_2CO_3 in eine heiße, gesättigte Lithiumhydroxydlösung als weißer Niederschlag, der aus durchsichtigen mikroskopischen Kristallen besteht, abscheiden. Das 14-Hydrat soll durch Umwandlung des 1-Hydrats beim Stehen unter der Lauge sich bilden und aus durchsichtigen, gut ausgebildeten Rhomboedern bestehen.

Ein Hydrat des Lithiumorthovanadinats, $3Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6H_2O$, soll ebenfalls nach Ditte aus den sirupösen Laugen des Lithiumpyrovanadinats, $Li_4V_2O_7 \cdot 6H_2O$, als schwer von den Beimengungen zu trennende Kristallmasse sich abscheiden. Auch hier fehlen alle analytischen Daten.

Trägt man in einen großen Überschuß einer gesättigten Lithiumhydroxydlösung (4—4,5-n.) unter Umrühren bei Zimmertemperatur

[1]) *Z. phys. Chem.* **46** (1903), 596.

[2]) *Compt. rend.* **104** (1887), 902, 1061, 1163.

Vanadiumpentoxyd ein, so geht dies klar in Lösung. Erhitzt man diese Lösung, so bildet sich sofort ein reichlicher Niederschlag, der aus mikroskopischen Sphärolithen besteht. Er wurde aus der heißen Lösung schnell abgesaugt und zuerst auf dem Filter, dann auf Ton ohne besonderes Auswaschen trocken gepreßt.

Die Analyse[1]) dieser Verbindung, die mehrfach dargestellt wurde, führte zu der Formel:

$$4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O.$$

Berechnet:	Li_2O	31,97				V_2O_5	48,78		
Gefunden:	Li_2O	32,24*	32,64*	32,28	32,25	V_2O_5	48,71	48,76	49,04
			31,69*					49,20	

Diese Verbindung ist nach Entstehung und nach Aussehen identisch mit dem von DITTE beschriebenen 1-Hydrat, unterscheidet sich aber in der analytischen Zusammensetzung grundlegend davon. Sie wird nur erhalten, wenn ein sehr großer Überschuß von konzentrierter Lithiumhydroxydlösung anwesend ist. Trägt man zu viel Vanadiumpentoxyd in die Lauge ein, so bilden sich möglicherweise Gemische des vierbasischen Salzes mit dem später zu behandelnden ihm äußerlich ganz gleichen $3Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$. So wurden bei verschiedenen Darstellungen folgende Werte erhalten:

Berechnet:			Gefunden:		
	$4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$	$3Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$	I.	II.	III.
Li_2O	31,97	29,17	32,90	32,73	32,96
V_2O_5	48,78	59,13	55,34	56,27	54,82

Immerhin wäre es auch möglich, daß, ähnlich wie bei dem Lithiumtellurat, Lithiumperjodat usw. das vierbasische Lithiumvanadinat nur durch Adsorption aus dem dreibasischen Salze entsteht. Die versuchte Durchführung von Adsorptionsversuchen scheiterte hier an der beträchtlichen Löslichkeit des Lithiumvanadinats bei gewöhnlicher Temperatur und dem dabei eintretenden komplizierten Gleichgewicht.

Die Abscheidung des Salzes $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ aus der Lösung bei höherer Temperatur sprach dafür, daß dasselbe einen negativen

---

[1]) Vanadiumpentoxyd wurde nach Reduktion mit SO_2 in schwefelsaurer Lösung zu V_2O_4 maßanalytisch mit Permanganat bestimmt. Zur Lithiumbestimmung wurde teilweise eine neue azidimetrische, später zu veröffentlichende Methode verwandt, nach der Vanadinate bei Anwendung von α-Naphtholphthalein als Indikator bei der Bildung von Metavanadinaten RVO_3 umschlagen, teilweise wurde nach Entfernung der V_2O_5 mit Quecksilber(I.)nitrat oder Barythydrat, Li_2SO_4, gravimetrisch bestimmt. Die azidimetrisch ermittelten Werte sind durch * gekennzeichnet.

Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen müsse. Eine größere Reihe von Löslichkeitsbestimmungen bei 0° ergaben nun keine übereinstimmenden Werte, und es zeigte sich, daß bei dieser Temperatur der Bodenkörper sich allmählich veränderte und in die von DITTE als das Salz $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 14H_2O$ bezeichneten schönen, durchsichtigen rhomboedrischen Nadeln überging. Hatte sich diese Umwandlung vollzogen, so enthielten bei 0° 100 g der Lösung 2,18 g feste Substanzen.

Dasselbe Salz bildete sich naturgemäß in ganz reinem Zustande, wenn eine bei 0° mit V_2O_5 teilweise abgesättigte Lithiumhydroxydlösung einige Zeit bei 0° stand. Die schnell abgesaugte und auf Ton getrocknete Verbindung erwies sich als das 18-Hydrat des dreibasischen Lithiumvanadinats.

$$3Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 18H_2O = Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$$

Berechnet:	Li_2O	15,03	V_2O_5	30,59			H_2O	54,38 %
Gefunden:	Li_2O	14,61 14,83 15,06	V_2O_5	30,88	30,55 31,07	30,83	H_2O	54,33 53,96 %

Dieses Salz ist unzweifelhaft identisch mit DITTES angeblichem $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 14H_2O$ und, da es aus den Lösungen von $4LiO \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ auskristallisiert, so ist dieses, wie auch zu erwarten war, offenbar hydrolytisch gespalten.

Beim Liegen an der Luft verwittert $Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$ außerordentlich schnell, ein Zeichen, daß es wohl bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in ein niedrigeres Hydrat sich umwandelt.

Thermometrische Bestimmungen eines Umwandlungspunktes ergaben, daß $Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$ bei ca. 33° zusammenzusintern beginnt, daß bei ca. 38° eine klare wäßrige Lösung entsteht, die über einem feinpulverigen, aus mikroskopischen Sphärolithen bestehenden Bodenkörper sich befindet. Dieser wurde schnell abgesaugt und getrocknet; er gleicht äußerlich vollständig dem $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:

$$3Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O.$$

Berechnet:	Li_2O	29,17	V_2O_5	58,13	H_2O	11,70 %
Gefunden:	Li_2O	29,63 29,51 29,58	V_2O_5	59,48 59,57 59,55	H_2O	10,92 %

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man $Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$ direkt entwässert. Entwässerungsreihen bei 35, 78 und 100° ergaben, daß 8 Mol Wasser entweichen und $Li_3VO_4 \cdot H_2O$ zurückbleibt. Dieses 1-Hydrat verliert das 1 Mol H_2O erst beim Glühen. Bestätigt wurden diese Beobachtungen durch Löslichkeitsbestimmungen der Hydrate von Li_3VO_4.

Bei niedrigen Temperaturen zwischen 0 und 35°, bei denen im System: Li_3VO_4—H_2O das 9-Hydrat den Bodenkörper bildete, wurden klare Lösungen erhalten, deren Analyse zu eindeutigen Werten führte. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist positiv. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Umwandlung des Bodenkörpers in das 1-Hydrat und nunmehr wurden nur trübe kolloidartige Lösungen erhalten, deren Analysen trotz sehr vielfacher Wiederholungen zu dauernd schwankenden Werten führten. Die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht ermittelt werden; möglicherweise besteht der Bodenkörper aus einem Gemisch von $3Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$ und $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ oder das erstere Salz adsorbiert aus der Lösung das infolge von Hydrolyse entstandene LiOH. Sicher ist es aber, daß innerhalb dieses Temperaturgebietes der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit negativ ist.

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde der Gehalt der Lösungen titrimetrisch ermittelt und zugleich durch Eindampfen gewogener Lösungsmengen und Bestimmung des Glührückstandes kontrolliert. Die Bodenkörper wurden in den meisten Fällen analysiert.

Löslichkeit von $Li_3VO_4 \cdot xH_2O$ in Wasser.

t^0:	0	20,8	28,6	30,2	35,2
100 g Lösung enthalten Li_3VO_4 g[1]):	2,40	4,60	5,25	5,91	6,25
Bodenkörper:		$Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$			
t^0:	38,4	40,0	45,0	50	60
100 g Lösung enthalten Li_3VO_4 g[1]):	5,09	4,20	3,70	2,80	2,60
Bodenkörper:		$Li_3VO_4 \cdot H_2O$.			

Während hiernach das 9-Hydrat wahre Lösungen ergibt, scheinen die des 1-Hydrats kolloidartigen Charakter zu haben.

Nach diesen Ergebnissen scheidet sich also aus Lösungen von Vanadiumpentoxyd in überschüssiger Lithiumlauge bei niedriger Temperatur bis ca. 35° das 9-Hydrat $Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$ aus, das oberhalb dieser Temperatur in das 1-Hydrat $Li_3VO_4 \cdot H_2O$ sich umwandelt. Statt des letzteren entstehen aus den Lösungen bei Anwesenheit eines großen Überschusses von Lithiumhydroxyd Bodenkörper, die äußerlich dem $Li_3VO_4 \cdot H_2O$ vollständig gleichen, aber in ihrer Zusammensetzung dem vierbasischen Salze $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$ entsprechen oder nahe kommen. Ob hier eine chemische Verbindung vorliegt oder Adsorption eingetreten ist, bleibt noch unentschieden.

[1]) Mittel aus je 4 bis 6 Bestimmungen, die während der Anwesenheit des 9-Hydrats als Bodenkörper in guter Übereinstimmung waren, für höhere Temperaturen aber stark differierten.

Erwiesen ist also die Existenz der Salze $Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$ und $Li_3VO_4 \cdot H_2O$, wahrscheinlich aber unentschieden die des Salzes $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$. Es existieren dagegen nicht die von DITTE beschriebenen Salze $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ und $4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 14H_2O$ — letzteres ist identisch mit $Li_3VO_4 \cdot 9H_2O$ — sowie $Li_3VO_4 \cdot 6H_2O$.

V. Lithiummolybdänat und Lithiumwolframat.

Das höchstbasische Lithiummolybdänat hat RAMMELSBERG[1]) durch Kochen einer Suspension von 1 Mol Li_2CO_3 und 1 Mol MoO_3 in dünnen, prismatischen Nadeln erhalten. Er findet für dasselbe die Formel $5Li_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, die WEMPE[2]) später bestätigte, während F. EPHRAIM und M. BRAND[3]) die Verbindung für wasserfrei erklärten. Das höchstbasische Lithiumwolframat ist bisher nur von E. F. ANTHON[4]) beschrieben worden. Es soll aus Lösungen einer Schmelze von 1 Mol Li_2CO_3 und 1 Mol WO_3 auskristallisieren; analytische Angaben fehlen vollständig.

Aus einer Lösung, die durch Kochen einer Suspension von $1LiCO_3$ und 1 MoO_3 erhalten war, kristallisierten beim Eindampfen lange fächerförmig angeordnete Kristallnadeln aus, die unter dem Polarisationsmikroskop starke Lichtbrechung zeigten. Dieses Lithiummolybdänat reagierte in wäßriger Lösung neutral. Ganz ebenso wurde Lithiumwolframat dargestellt, das offenbar noch leichter löslich, als das Molybdänat als feinkörniger, aus mikroskopischen Kristallnadeln bestehender Niederschlag sich abschied. Die Lösung dieses Salzes reagiert alkalisch.

Die Analysen der zentrifugierten lufttrockenen Präparate führte zu folgenden Ergebnissen:

$4Li_2MoO_4 \cdot 3H_2O$.

Berechnet:	Li_2O	15,95		MoO_3	76,85		H_2O	7,20%	
Gefunden:	Li_2O	16,09	16,28	MoO_3	76,78	76,41	H_2O	7,67	7,20%

$4Li_2WO_4 \cdot 3H_2O$.

Berechnet:	Li_2O	10,85		WO_3	84,25		H_2O	4,90%	
Gefunden:	Li_2O	11,04	11,16	WO_3	84,33	84,37	H_2O	4,90	4,97%

Die Analogie der beiden Formeln spricht bei diesen vielfach isomorphen Verbindungsreihen für die Richtigkeit des Befundes.

---

[1]) *Pogg. Ann.* 128, 311.

[2]) *Z. anorg. Chem.* **78** (1912), 298.

[3]) *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 258.

[4]) *J. prakt. Chem.* 8 (1836), 405.

Für die von Rammelsberg und Wempe angegebene Zusammensetzung des Lithiummolybdänats $5Li_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ sind folgende Werte berechnet: Li_2O 16,56, MoO_3 79,47, H_2O 3,97.

Höher basische Salze waren hier nicht zu isolieren. Beide Verbindungen lösen sich sehr leicht in Lithiumhydroxydlösungen und geben beim Einengen derselben dann zähe, nicht kristallisierende Sirupe. Zum Unterschied von den meisten anderen neutralen Lithiumsalzen schwacher Säuren sind diese Salze recht leicht löslich.

Die Löslichkeitsbestimmungen des Lithiummolybdänats wurden dadurch erschwert, daß kolloidartige, nicht vollständig zu klärende Lösungen erhalten wurden. Die erhaltenen Werte sind daher sicherlich etwas zu hoch.

Löslichkeit von $4Li_2MoO_4 \cdot 3H_2O$ in Wasser.

t^0:	0	25	30	40	98
100 g Lösung enthalten Li_2MoO_4 in g:	45,24	44,81	44,26	43,84	42,50

Die Löslichkeit hat auch hier einen negativen Temperaturkoeffizienten. Auffällig ist die außerordentlich geringe Abhängigkeit von der Temperaturänderung. Nach Wempe enthält bei 20° eine gesättigte Lösung des Salzes von der Dichte 1,44 46,30% $Li_2MoO_4 \cdot 2H_2O$. Dies entspricht 44,30 g wasserfreiem Li_2MoO_4 in 100 g Lösung.

Bei Versuchen, die Löslichkeit des Lithiumwolframats zu bestimmen, zeigte es sich, daß das stark hydrolytisch gehaltene $4LiWO \cdot 3H_2O$ durch die Luftkohlensäure schnell weiter gespalten wurde. Der Bodenkörper enthielt dann ein Gemisch von Li_2CO_3 und WO_3.

VI. Lithiumborat.

Aus einer Lösung von Borsäure in überschüssiger konzentrierter Lithiumlauge kristallisiert in großen hexagonalen Platten das schon von Reischle[1]), sowie Le Chatelier[2]) erhaltene Lithiummetaborat-8-Hydrat aus.

$LiBO_2 \cdot 8H_2O$.

Berechnet:	Li_2O	7,70		H_2O	74,28%	
Gefunden:	Li_2O	7,91	7,80	H_2O	74,23	74,16%.

Ein lithiumreicheres Salz ist auch aus konzentriertester Lithiumlauge nicht zu erhalten.

Konstitutionswasserbestimmungen des Salzes ergaben wieder in Übereinstimmung mit Reischle, daß bis 110° 65,3% H_2O entsprechend

---

[1]) *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 169.

[2]) *Compt. rend.* 124 (1897), 1091.

7 Mol H_2O entweichen und 1 Mol fest gebunden ist. LE CHATELIER folgert daraus und aus der hohen Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen des Salzes, daß dieses als ein „saures Orthoborat" $LiH_2BO_3 \cdot 7H_2O$ zu betrachten sei. Die Ergebnisse der folgenden Tabelle bestätigen diese Annahme nicht.

Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Lösungen von $LiBO_2 \cdot 8H_2O$.

$LiBO_2 \cdot 8H_2O$ in g	$LiBO_2$ wasserfrei in g	Wasser in g	Gefrierpunktserniedrigung in g	Molare Gefrierpunktserniedrigung gefunden	Dissoziationsgrade J.
0,0716	0,0184	24,90	0,051	34,42	1,86
0,1539	0,0396	24,96	0,140	44,08	2,38
0,2397	0,0617	25,03	0,212	42,95	2,32
0,3523	0,0907	25,11	0,308	42,63	2,26
0,5255	0,1852	25,24	0,411	38,32	2,07
0,6823	0,1756	25,36	0,518	37,36	2,04

Die Gefrierpunktserniedrigung ist besonders für die konzentrierteren Lösungen eine für einen binären Elektrolyten durchaus normale.

Die für die **Löslichkeit** des **Salzes** gefundenen Werte stimmen dagegen im wesentlichen mit den Resultaten LE CHATELIERS überein.

Löslichkeit von $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ in Wasser.

t in °:	0	15	25,6	27,5	31,5	37,5	38,8	43	44,8	45
$LiBO_2$ in g in 100 g Lösung:	0,89		3,42				9,42		14,7	
Werte von LE CHATELIER:	0,70	1,91		3,7	5,28	9,1		14,3		20,0

Bei 47° schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser. Auffällig ist das starke Ansteigen der Löslichkeit des Salzes bei höherer Temperatur verglichen mit der geringen Zunahme bei niedrigeren Temperaturen; jedoch zeigte sich, daß innerhalb des ganzen untersuchten Temperaturgebietes der Bodenkörper unverändert blieb. Die von LE CHATELIER für 45° gefundene Löslichkeit scheint wesentlich zu hoch zu sein.

VII. Lithiumcarbonat.

Nach den Bestimmungen von BEWAD[1]) zeigt die Löslichkeit des Lithiumcarbonats einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Löslichkeit von Li_2CO_3 in Wasser (Bewad).

t°:	0	10	20	50	75	100
Li_2CO_3 in g in 100 g Lösung:	1,54	1,44	1,33	1,18	0,89	0,73

[1]) *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 16 (1884), 591.

Es ist bekannt, daß wäßrige Lösungen von Lithiumcarbonat bei höherer Temperatur Kohlensäure verlieren und es muß dabei ein Gleichgewicht von LiOH : Li_2CO_3 sich einstellen, das noch nicht untersucht ist. Wenn diese Beobachtungen richtig sind, können die in obiger Tabelle angegebenen Werte wenigstens für die höheren Temperaturen nicht die Löslichkeit von Li_3CO_3 wiedergeben, sondern sie sind aus einer Lösung, die LiOH und Li_2CO_3 enthielt, erhalten. Zur Prüfung dieser Annahme wurde ein ganz reines Lithiumcarbonat, das durch Umfällung von Li_2CO_3 D.A.B. 5 aus salzsaurer Lösung durch Ammoniumcarbonat und Trocknen bei 100° erhalten wurde verwendet. Die Analyse erwies die Reinheit des Salzes.

Li_2CO_3.

Berechnet: Li_2O 40,43 CO_2 59,57 %
Gefunden: Li_2O 40,33 40,39 CO_2 59,33 59,46 %

Löslichkeit von Li_2CO_3 in Wasser bei 0°.

Sättigungsdauer:	24		72		168 Stdn.	
Li_2CO_3 in 100 g Lösung:	1,514	1,512	1,518	1,509	1,513	1,511

Der Mittelwert 1,513 steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben von Bewad.

Um die Einstellung des Gleichgewichtes LiOH $\rightleftharpoons$ Li_2CO_3 in einer siedenden Lithiumcarbonatlösung festzustellen, wurden die folgenden Versuchsreihen angestellt, die Herr Dr. Gerhart Jander im Jahre 1917 ausgeführt hat. Für die Überlassung seiner Zahlenwerte sind wir ihm zu bestem Danke verpflichtet.

Gleichgewichtsermittlung Li_2CO_3 $\rightleftharpoons$ LiOH in siedender Lithiumcarbonatlösung.

Dauer des Siedens in Stunden	Gesamtgehalt der Lösung an Li in 100 g	Gehalt der Lösung an LiOH in g Li in 100 g	Gehalt der Lösung an Li_2CO_3 in g Li in 100 g	Gehalt der Lösung an CO_3'-Ionen in g in 100 g	Molekular-quotient: Li/CO_3 in der Lösung
1	0,1178	0,0025	0,1153	0,4983	2,044
10	0,1185	0,0093	0,1092	0,4720	2,171
34	0,1238	0,0196	0,1042	0,4503	2,38
82	0,1228	0,0307	0,0921	0,3983	2,67
175	0,1289	0,0415	0,0875	0,3778	2,95
370	0,1295	0,0409	0,0886	0,3829	2,90
20	0,1153	0,0067	0,1086	0,4695	2,123
48	0,1179	0,0152	0,1027	0,4438	2,30
96	0,1195	0,0208	0,0987	0,4265	2,42
216	0,1212	0,0253	0,0959	0,4147	2,53
408	0,1281	0,0408	0,0872	0,3795	2,92

In einem Kolben aus Reinnickel wurde die Lithiumcarbonatlösung am Rückflußkühler im Ölbad auf 125—130° erhitzt. In den entnommenen Proben wurde alkalimetrisch nach bekanntem Verfahren einerseits der Gesamtlithiumgehalt, andererseits der OH-Ionengehalt ermittelt. Die Ergebnisse sind aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, die zwei von fünf ganz gleichartig verlaufenen Versuchsreihen enthält.

Diese Werte zeigen, daß aus der siedenden Li_2CO_3-Lösung CO_2 entweicht, bis sich sehr annähernd das Molekularverhältnis 1 Mol LiOH zu 1 Mol Li_2CO_3 eingestellt hat. Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Li_2CO_3 erhält man mithin, besonders bei höherer Temperatur, keine definierten Werte und die Zahlen von Bewad können höchstens als die eines Gemenges von Li_2CO_3 und LiOH angesprochen werden. Rechnet man den Gesamtlithiumgehalt der Reihe 5 obiger Tabelle = 0,1295 g Li unter der unrichtigen Annahme, daß das Lithium nur als Li_2CO_3 in der Lösung sei, um, so erhält man bei 100° 0,685 g Li_2CO_3 in 100 g Lösung einen Wert, der hinter der Zahl von Bewad noch erheblich zurückbleibt.

Berlin N, *Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1921.

Über die Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung. II.

Von Wilhelm Prandtl und Johanna Rauchenberger.

Mit 4 Figuren im Text.

In unserer ersten Mitteilung[1]) haben wir gezeigt, daß sich die fraktionierte Fällung der seltenen Erden durch Ammoniak auf Grund der umkehrbaren Reaktion

$$Me^{III}Cl_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Me^{III}(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$$

durch Steigerung der NH_4Cl-Konzentration innerhalb gewisser Grenzen beliebig verzögern und damit günstiger gestalten läßt. Wir haben die neutralen Chloride des Lanthans, Praseodyms und Neodyms in 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fach normaler Ammoniumchloridlösung mit den berechneten Mengen Ammoniak versetzt und nach Einstellung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen (15°, 30°, 50° und 100°) die in Lösung vorhandenen Mengen Ammoniak und Erdsalz bestimmt und aus den erhaltenen Löslichkeitskurven die günstigsten Bedingungen für die basische Trennung der genannten Erden in Chloridlösung ermittelt. Es ergab sich, daß sich das Lanthan von Neodym und Praseodym durch basische Fällung mit Ammoniak in 2- bis 3-fach normaler Ammoniumchloridlösung bei 50° verhältnismäßig leicht abtrennen läßt, während die Trennung der letzteren Erden von einander auch unter den günstigsten Verhältnissen sehr schwierig ist.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir zunächst unsere Messungen auch auf das Samarium ausgedehnt, das gleichfalls zur Gruppe der Cererden gehört und sich nach seinem Atomgewicht und seinem ganzen chemischen Verhalten unmittelbar an das Neodym anschließt (Nd 144,3, Sm 150,4), während nach dem Moseleyschen Gesetz zwischen dem Neodym (Ordnungszahl 60) und dem Samarium (Ordnungszahl 62) eine noch unbekannte Erde ein-

---

[1]) *Ber.* **53** (1920), 843—853.

zufügen ist. Die Fig. 1 zeigt das um die Samariumkurven vermehrte Ergebnis unserer früheren Messungen mit dem Unterschiede, daß die Kurven jetzt die empirisch gefundenen Gewichtsprozente Ammoniak und Erdoxyd in Lösung anzeigen, während die früher dargestellten Volumprozente erst aus den gefundenen Gewichtsprozenten und den spezifischen Gewichten der Lösungen errechnet waren und noch eine Definition bezüglich der Temperatur erforderten. Während sich die Lücke, die sich durch die Nichtberücksichtigung

$Me^{III}Cl_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Me^{III}(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$ in

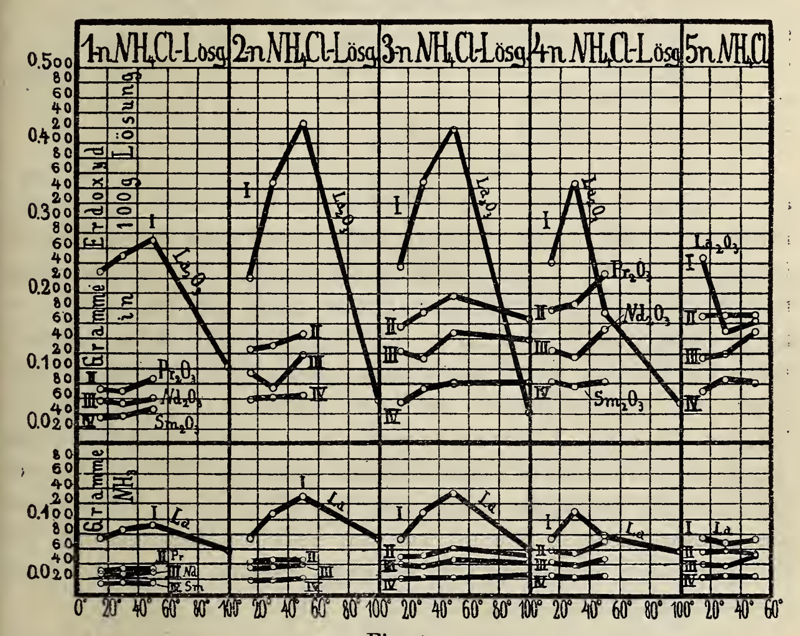


Fig. 1.

des Cers bei unseren Versuchen[1]) ergibt, zwischen den Lanthan- und Praseodymkurven deutlich bemerkbar macht, läßt der Abstand der Samariumkurven von denen des Neodyms nicht auf das Fehlen bzw. Vorhandensein einer dazwischen liegenden Erde schließen, vor-

[1]) Wir haben das Cer, wie früher berichtet, mit Rücksicht auf den praktischen Endzweck unserer Untersuchungen außer acht gelassen, da sich das dreiwertige Cer zu vierwertigem oxydieren und in dieser Form verhältnismäßig leicht von den übrigen Erden trennen läßt. Unter unseren Versuchsbedingungen (alkalische Lösungen) ist das Cer autoxydabel und würde sich als sehr schwach basisches Cerdioxydhydrat ausscheiden.

ausgesetzt, daß das verwendete Neodym- und Samariumsalz einheitlich war. Langwierige Versuche des einen von uns zur Reindarstellung bzw. Zerlegung des Neodyms, bei denen große Mengen sehr reinen Neodymoxyds (anfänglich etwa 5 kg) als Magnesiumdoppelnitrat erschöpfend der fraktionierten Kristallisation (50 Reihen) und dann noch der fraktionierten basischen Fällung (12 Reihen) unterworfen wurden, hatten kein anderes Ergebnis, als daß mit den Endfraktionen Spuren von Praseodym einerseits und Spuren von Samarium andererseits ausgeschieden wurden. Auch bei der Reindarstellung des Samariums[1]) wurden keine Beobachtungen gemacht, die auf das Vorhandensein einer neuen Erde schließen ließen. Die von uns geplanten Versuche mit Europiumsalzen[2]) werden zeigen, in welchem Abstand sich die Europiumkurven an die Neodym- und Samariumkurven anreihen (Eu 152,0, Ordnungszahl 63).

Hauptsächlich war unser Bestreben darauf gerichtet, die basische Fällung der Erden durch Ammoniak noch weiter zu verlangsamen und Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Löslichkeitskurven für die basischen Niederschläge benachbarter Erden noch weiter auseinanderrücken, als dies unter den günstigsten bisher festgestellten Bedingungen der Fall ist. Zu diesem Zwecke sollte die Fällung der Erden durch Ammoniak in Ammoniumsalzlösung bei Gegenwart von neutralen Salzen stattfinden, die wie Magnesium- und Zinksalze, ohne selbst gefällt zu werden, das Ammoniak vorübergehend oder dauernd wenigstens teilweise für sich beanspruchen und dadurch entweder die Fällung der Erden durch das Ammoniak ohne Einfluß auf das endliche Gleichgewicht nur verzögern oder das obige Gleichgewicht dauernd von rechts nach links verschieben.

Da zu diesen Versuchen die Magnesium- und Zink-Doppelnitrate der Erden vom Typus $2\,Me^{III}(NO_3)_3 \cdot 3\,Me^{II}(NO_3)_2 \cdot n\,H_2O$, welche auch zur Trennung der Cererden durch fraktionierte Kristallisation verwendet werden können, dienen sollten, sahen wir uns veranlaßt, zunächst die früher mit den Chloriden der Cererden in Ammoniumchloridlösungen ausgeführten Versuche mit deren Nitraten in Ammoniumnitratlösungen zu wiederholen, um den Einfluß des Anions auf den Verlauf der basischen Fällung kennen zu lernen.

---

[1]) *Ber.* **53** (1920), 1726.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **116** (1921), 96 und *Ber.* **53** (1920), 1726.

Wir haben infolgedessen unter sonst gleichen Bedingungen die neutralen Nitrate des Lanthans, Praseodyms, Neodyms und Samariums in 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fach normaler Ammoniumnitratlösung mit den nach der Gleichung

$$Me^{III}(NO_3)_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Me^{III}(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3$$

berechneten Mengen Ammoniak versetzt und bei 15°, 30°, 50° und

$Me^{III}(NO_3)_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Me^{III}(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3$ in

1-n NH_4NO_3-Lösung	2-n NH_4NO_3-Lösung	3-n NH_4NO_3-Lösung	4-n NH_4NO_3-Lösung	5-n NH_4NO_3-Lösung

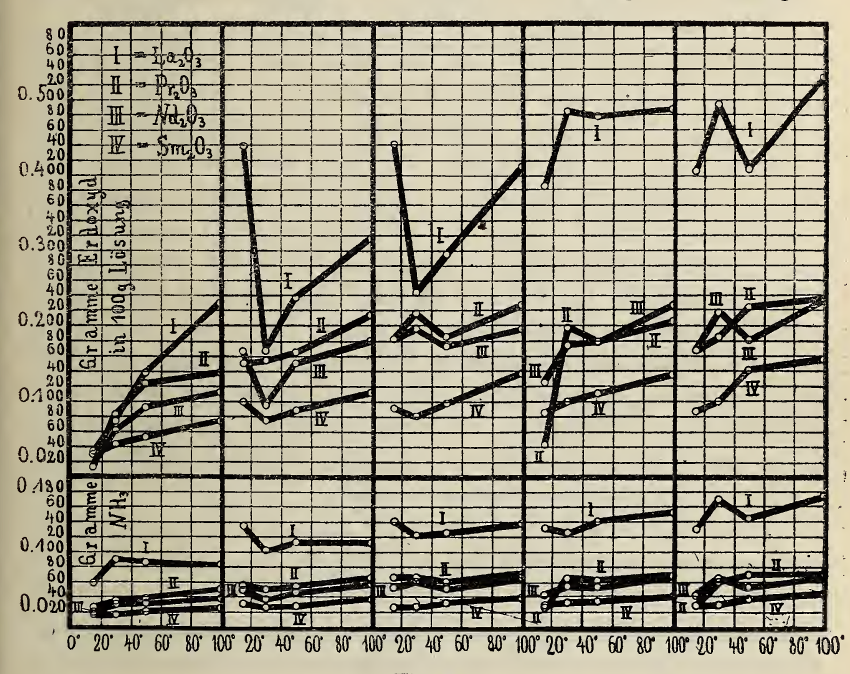


Fig. 2.

100° tagelang bis zur Einstellung des Gleichgewichts im Thermostaten geschüttelt. Wegen der Abhängigkeit des Gehaltes der Lösung an Erdsalz von der Menge des Bodenkörpers[1]) wurde jeweils nur so viel Erdnitrat angewendet, daß sich nur wenig Niederschlag bildete. Schließlich wurde in gewogenen Mengen (durchschnittlich etwa 50 g) der vom Bodenkörper abfiltrierten klaren Lösungen der Gehalt an Ammoniak (die Alkalität) durch Titration und der an

[1]) s. *Ber.* 53 (1920), 848.

Erdsalz gewichtsanalytisch ermittelt. Das Ergebnis unserer Versuche gibt die Fig. 2 wieder. Vergleicht man sie mit Fig. 1, so bemerkt man zunächst, daß die Reihenfolge, in der die Erden basisch gefällt werden, in Chlorid- und Nitratlösung die gleiche ist; es ist ferner auch die absolute Löslichkeit der Praseodym-, Neodym- und Samariumniederschläge in Chlorid- und Nitratlösung bei mitttleren Temperaturen annähernd zwar gleich groß, aber ihre Veränderung mit steigender Temperatur zeigt in Nitratlösung einen anderen Verlauf als in Chloridlösung. Während die Löslichkeitskurven in letzterer ein bei etwa 50° liegendes Maximum zeigen und bei höherer Temperatur und Ammoniumsalzkonzentration fallen, steigen sie in Nitratlösung mit der Temperatur und Ammoniumnitratkonzentration, von einigen Schwankungen abgesehen, im allgemeinen an. Besonders auffallend ist der Unterschied bei den Lanthankurven. In Nitratlösung läßt sich das Lanthan von den übrigen Cererden am besten in 4- bis 5-fach normaler Ammoniumnitratlösung bei 100° abtrennen, und zwar ist die Trennung unter diesen Bedingungen empfehlenswerter als unter den günstigsten in Chloridlösung, also bei 50° und 2- bis 3-fach normaler Ammoniumchloridlösung. Die Betrachtung der Figg. 1 und 2 zeigt neuerdings, daß man durch basische Methoden die Erden nur dann mit Aussicht auf Erfolg trennen kann, wenn man genau den Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Löslichkeit der Niederschläge kennt; sonst hängt das Gelingen lediglich von einem glücklichen Zufall bei der Wahl der Bedingungen ab.

Die Tatsache, daß der Verlauf der basischen Fällung auch von der Natur des vorhandenen Anions abhängig ist, ergibt sich ohne weiteres aus der Beobachtung, daß die durch Ammoniak erzeugten Niederschläge nicht, wie der Einfachheit halber formuliert wurde, Hydroxyde, sondern basische Salze von wechselnder Zusammensetzung und Löslichkeit sind. Die basische Fällung ist also, soweit die basischen Niederschläge kristallisiert sind, in Wirklichkeit nur ein besonderer Fall von fraktionierter Kristallisation.

Es wurden nunmehr die Nitrate des Lanthans, Praseodyms, Neodyms und Samariums bei Gegenwart von äquivalenten Mengen Magnesium- bzw. Zinknitrat wieder in 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fach normaler Ammoniumnitratlösung bei 15°, 30°, 50° und 100° mit den berechneten Mengen Ammoniak gefällt. Die angewandten Mengen Erdnitrat, Magnesium- bzw. Zinknitrat und Ammoniak entsprachen jeweils der Gleichung:

$$2\,Me^{III}(NO_3)_3 + 3\,Me^{II}(NO_3)_2 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons$$
$$2\,Me^{III}(OH)_3 + 3\,Me^{II}(NO_3)_2 + 6\,NH_4NO_3.$$

Die Versuchsbedingungen waren im übrigen vollkommen gleich denen bei Anwendung von Erdchlorid bzw. Erdnitrat und Ammoniak ohne fremde Metallsalze. Bei der Analyse der zinkhaltigen Proben wurde nach der Titration des Ammoniaks das Zink mit Schwefelwasserstoff

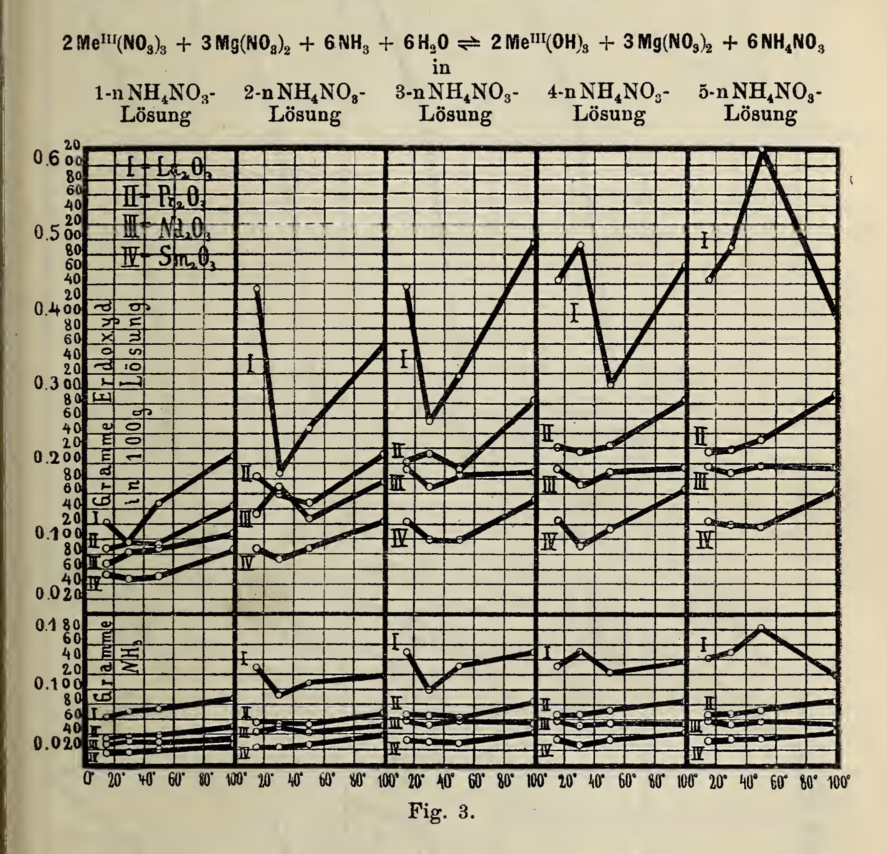
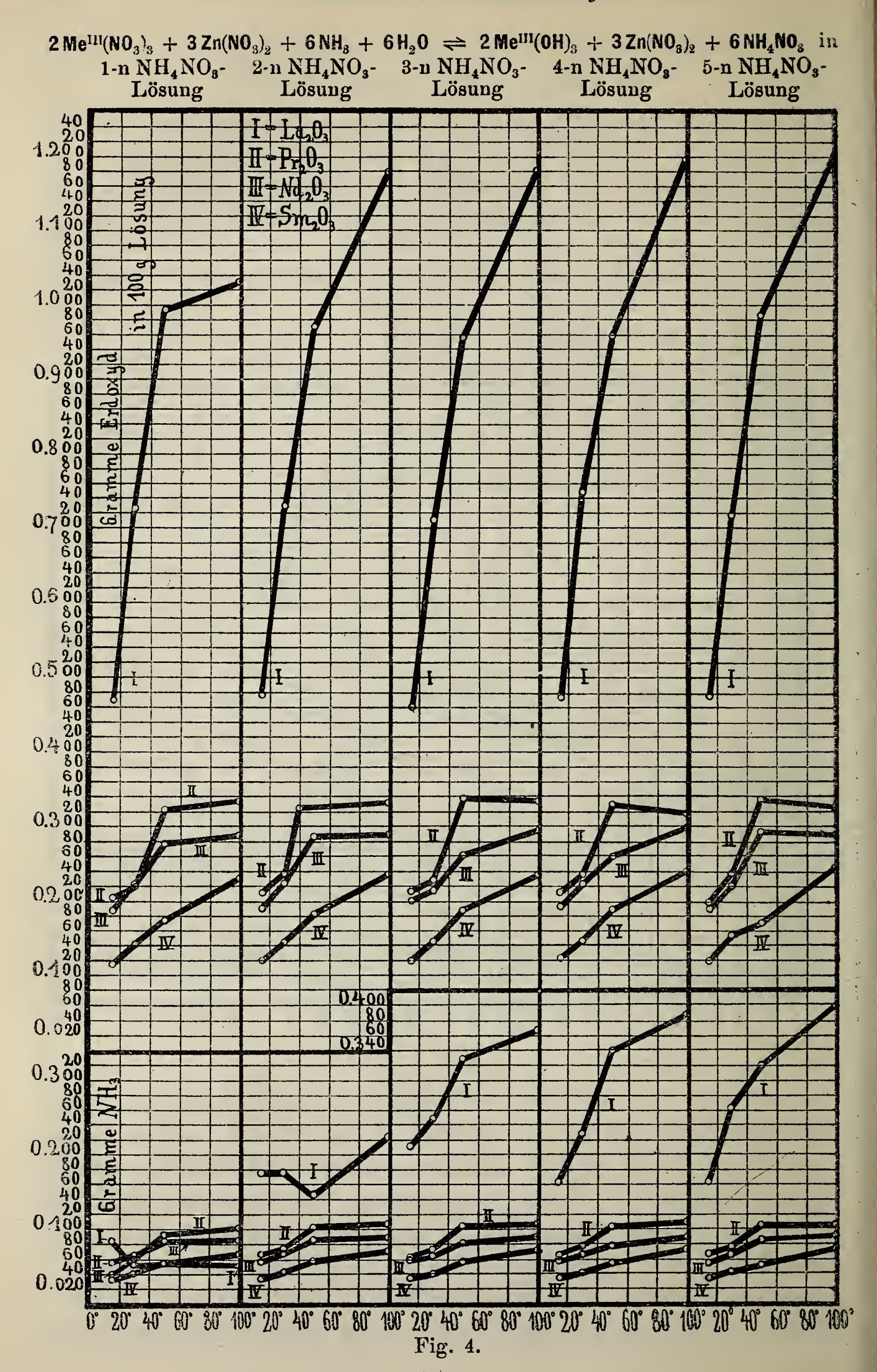


Fig. 3.

entfernt und dann die Erde mit Oxalsäure abgeschieden. Die Versuchsergebnisse sind in den Figuren 3 und 4 in demselben Maßstab wie in den Figuren 1 und 2 dargestellt und können deshalb ohne weiteres mit jenen verglichen werden. Wie man sieht, bewirkt die Gegenwart von Magnesiumsalz im allgemeinen keine merkliche Veränderung in der Löslichkeit der Niederschläge in ihrer Mutterlauge. Bei höherer Ammoniumnitratkonzentration ist nur die Löslichkeit des Praseodymniederschlages etwas größer; Praseodym- und



$2Me^{III}(NO_3)_3 + 3Zn(NO_3)_2 + 6NH_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Me^{III}(OH)_3 + 3Zn(NO_3)_2 + 6NH_4NO_3$ in
1-n NH_4NO_3-Lösung
2-n NH_4NO_3-Lösung
3-n NH_4NO_3-Lösung
4-n NH_4NO_3-Lösung
5-n NH_4NO_3-Lösung
I = La_2O_3
II = Pr_2O_3
III = Nd_2O_3
IV = Sm_2O_3
Gramme Erdoxyd in 100 g Lösung
Gramme NH_3

Fig. 4.

Neodymkurven zeigen geringere Schwankungen und verlaufen ruhiger als in den magnesiumfreien Lösungen. Auf die Trennung dieser beiden Erden übt die Gegenwart von Magnesiumsalz offenbar einen günstigen Einfluß aus. Die Erscheinungen sind wohl so zu erklären, daß das Magnesiumsalz dauernd für sich kein Ammoniak beansprucht; infolgedessen wird das Gleichgewicht

$$Me(NO_3)_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Me(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3$$

nicht merklich verschoben. Anfänglich streitet aber das Magnesiumsalz mit dem Erdsalz um das Ammoniak, verzögert dadurch die Fällung der Erde und bewirkt so eine bessere Einstellung des endlichen Gleichgewichts.

Im Gegensatz zum Magnesiumsalz wirkt das Zinksalz stark ammoniakbindend, verschiebt infolgedessen das obige Gleichgewicht stark von rechts nach links. Dementsprechend verlaufen bei Gegenwart äquivalenter Mengen Zinknitrat, wie Fig. 4 veranschaulicht, die Löslichkeitskurven für die Erdniederschläge viel höher als bei Gegenwart von Magnesiumnitrat. Während die Löslichkeit der Praseodym-, Neodym- und Samariumniederschläge bei 100° durchschnittlich auf das $1^1/_2$ fache gegen früher erhöht ist, ist die der Lanthanniederschläge ungefähr auf das Doppelte gestiegen. Die absolute Löslichkeit des Lanthanniederschlages bei 100° ist jetzt ungefähr viermal so groß als die der anderen Erden. Neben der stark ammoniakbindenden Wirkung des Zinksalzes macht sich die nach der gleichen Richtung wirkende Erhöhung der Ammoniumsalzkonzentration kaum bemerkbar; die Löslichkeitskurven verlaufen in 1- bis 5-fach normaler Ammoniumnitratlösung fast ganz gleich. Über die praktische Anwendung dieser Erfahrungen auf die Darstellung reiner Lanthanerde werden wir später berichten. Vorläufig soll nur darauf hingewiesen werden, daß sich das Lanthan am besten bei Gegenwart von Zinknitrat und Ammoniumnitrat von den übrigen Cererden durch Ammoniak abtrennen läßt.

Wir beabsichtigen unsere Untersuchungen nun auch auf die Yttererden auszudehnen. Wenn die von uns festgestellten Gleichgewichte zwischen Erdsalz und Ammoniak auch kein absolutes Maß für die Basizität der Erden darstellen, so erlauben sie doch Schlüsse auf deren relative Basizität und wir werden nach der Ausdehnung unserer Untersuchungen auf die Yttererden interessante Vergleiche anstellen können. Wir wollen ferner die Einwirkung anderer ammoniakbindender Metallsalze auf das Ammoniak-Erdsalz-Gleich-

gewicht prüfen, wie z. B. die von Kupfer-, Cadmium- oder Kobaltsalzen, und werden dann nebenbei auch Schlüsse auf die Festigkeit der jeweils auftretenden Metall-Ammoniak-Komplexe ziehen können.

Experimentelles.

Bezüglich der Ausführung unserer Versuche gilt das in unserer ersten Mitteilung Gesagte.[1]) Da aus den Figuren das zahlenmäßige Ergebnis unserer Versuche ohne weiteres abgelesen werden kann, verzichten wir mit Rücksicht auf die hohen Druckkosten auf die Wiedergabe unseres sehr umfangreichen Zahlenmaterials. Es sei nur bemerkt, daß die Figuren das Ergebnis von 307 Versuchen darstellen und daß jeder darin eingezeichnete Punkt das Ergebnis zweier gut übereinstimmender Analysen ist. Versuche, deren Resultate starke Abweichungen der Kurven bedingten, wurden wiederholt und die Wiederholung bestätigte gewöhnlich das erste Ergebnis.

Auch diese Untersuchung wurde von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München aus Mitteln der Koenigs-Stiftung zum Adolf-von-Baeyer-Jubiläum unterstützt, wofür wir hiermit unseren ergebensten Dank aussprechen.

[1]) *Ber.* **53** (1920), 851.

München, *Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften, im August 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1921.

Über einige Verbindungen im System CaO-P_2O_5 und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke.

Von Th. Dieckmann und Ed. Houdremont.

Mit 7 Figuren im Text.

Von den im binären System CaO-P_2O_5 bestehenden Verbindungen findet sich in der Natur keine in reiner Form. Der wichtigste und fast der einzige phosphatführende Bestandteil der magmatischen Gesteine, der Apatit, in seiner feinkrystallinischen Varietät Phosphorit genannt, ist ein halogenhaltiges Phosphat von der Zusammensetzung $Ca(Cl, F)_2\,3\,Ca_3P_2O_8$. Da nun die ungeheuren, auf der ganzen Welt verteilten Phosphatablagerungen, die als Rohmaterial für die Industrie der künstlichen Düngemittel eine hohe technische Bedeutung haben, sämtlich ihr Entstehen dem Apatit verdanken,[1]) enthalten auch sie in den meisten Fällen Halogen, und zwar vorwiegend Fluor neben anderen Verunreinigungen wie Eisenoxyd und Tonerde. Diese Rohphosphate können bekanntlich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht ohne weiteres zur Düngung verwendet werden, sie werden durch einen Aufschluß mit Schwefelsäure in ein Gemisch von Mono-Calciumphosphat $Ca(H_2PO_4)_2$ und Di-Calciumphosphat $CaHPO_4$, in das sogenannte Superphosphat übergeführt.

Im Gegensatz zu diesen natürlichen Phosphaten bedarf das Thomasmehl, die beim Frischen phosphorhaltigen Roheisens nach dem Thomasverfahren fallende Schlacke, einer solchen chemischen Vorbehandlung nicht, sondern kann nach genügend feiner Vermahlung ohne weiteres als Düngemittel verwendet werden. Durchschnittlich enthalten solche Schlacken etwa 6—12 % SiO_2, 12 bis 22 % P_2O_5, 44—48 % CaO.[2])

Naturgemäß war dieses Verhalten seit der Einführung des Thomasverfahrens in die Stahlindustrie Anlaß zu einer sehr großen Zahl von Untersuchungen, die sich mit der Konstitution der Thomasschlacke beschäftigten.

---

[1]) Ullmann, *Enzykl. der techn. Chemie* 4 (1916), 226.

[2]) Mathesius, Eisenhüttenwesen, Leipzig 1916, Verlag Springer, S. 302.

Carnot und Daubrée[1]) stellten in der Schlacke mehrere Kristallarten fest, darunter eine blaue, anscheinend rhombisch kristallisierende, von der Zusammensetzung 5 CaO, P_2O_5, SiO_2, bzw. 3 CaO, P_2O_5, 2 CaO, SiO_2. Sie gaben unter der Annahme, daß es sich hier um ein Kalksalz einer Silikophosphorsäure handele, der ersten Formulierung den Vorzug.

Hilgenstock[2]) isolierte aus der Schlacke rhombische Täfelchen in größerer Menge; nach seiner Analyse hatten sie die Zusammensetzung 4 CaO, P_2O_5. Auch Bücking und Linck[3]) fanden das vierbasische Phosphat, aus ihren Untersuchungen zogen sie ferner den Schluß, daß die Thomasphosphate apatitähnliche Gebilde seien.

Einen weiteren, hexagonal kristallisierenden Bestandteil, der außer Phosphorsäure wechselnde Mengen Kieselsäure enthielt, entdeckten Stead und Risdale.[4]) Förster[5]) versuchte zur Erklärung der Phosphate eine fünfbasische Phosphorsäure heranzuziehen.

Eine große Rolle in der Literatur über die Thomasphosphate spielt die Theorie des angeblichen Polymorphismus des Tetraphosphates, für den aber von keiner Seite einwandfreie Beweise erbracht sind. Hilgenstock[6]) nahm drei polymorphe Formen an und erklärte die in den Carnotschen Kristallen gefundene Kieselsäure für eine Verunreinigung. In geschmolzenem Tetraphosphat erhielt er an Stelle der rhombischen Tafeln hexagonale Nadeln, die er für eine besondere Modifikation der Verbindung hielt; es wird jedoch wahrscheinlich Apatit gewesen sein, da er zur Verflüssigung des schwer schmelzbaren Tetraphosphats Flußspat zugeben mußte, so daß das Schmelzprodukt 5—6 % Fluor enthielt. Kroll[7]) bestritt die Polymorphie des Tetraphosphats durchaus und wies auf die große Ähnlichkeit der Steadschen Kristalle mit dem Apatit hin.

Zahlreiche andere Arbeiten behandeln weiterhin die Frage der Löslichkeit der Thomasphosphate in 2 %iger Zitronensäure, die bekanntlich im Handel als Wertmaßstab für die Düngewirksamkeit der Thomasschlacke benutzt wird.

---

[1]) *C. R.* 97 (1883).
[2]) *Stahl u. Eisen* (1883), 498.
[3]) *Stahl u. Eisen* (1887), 245.
[4]) *The Iron and Steel Institute* (1887) I, 222.
[5]) *Z. angew. Ch.* (1892), 13.
[6]) *Stahl u. Eisen* (1887), 557.
[7]) *The Iron and Steel Institute* (1911) II, 126.

Nach HOYERMANN[1]) fällt die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure mit dem Gehalt an freiem Kalk und steigt mit dem Kieselsäuregehalt der Schlacke. Als Beleg führte er einen im Peiner Stahlwerk gemachten Versuch an, bei dem durch Zusatz von Sand zu der noch flüssigen Thomasschlacke die Löslichkeit von 58 bis 85 % gestiegen und der Gehalt an freiem Kalk von 11 % auf 0,7 % gefallen sei. Nach den Untersuchungen BLOMES[2]) ist der eigentliche Träger der Zitronensäurelöslichkeit in der Thomasschlacke die Verbindung $5CaO$-P_2O_5-SiO_2. Sie bildete sich bei seinen Versuchen bei der langsamen Abkühlung einer Schmelze, die aus $4CaO$-P_2O_5-$2CaO$-SiO_2 bestand, unter Abscheidung eines Mols freien Kalks. Sie erwies sich als nahezu vollkommen in 2 %iger Zitronensäure löslich, während für das reine Tetraphosphat nur eine geringe Löslichkeit (50 %) gefunden wurde.

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß die bisherigen Untersuchungen noch keine vollkommene Klarheit über die in der Thomasschlacke enthaltenen Verbindungen und ihr Verhalten gebracht haben. Diese Unklarheit war die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit, die, ausgehend von der Untersuchung einiger Verbindungen des Systems CaO-P_2O_5, auch einen Beitrag zur Kenntnis der Thomasschlacke liefern sollte.

Zunächst wurde das dreibasische Calciumphosphat untersucht. Als Ausgangsmaterial diente ein Präparat „zur Analyse" von KAHLBAUM, das bei der Untersuchung folgende Werte, bezogen auf die lufttrockne Substanz, ergab:

	CaO =	49,7 %
	P_2O_5 =	41,6 %
	H_2O =	8,5 %
Verunreinigungen Al_2O_3, Fe_2O_3,	SiO_2 =	0,1 %
	Sa.	99,9 %

Die Substanz entsprach nach dem Trocknen bei 95° nahezu der Zusammensetzung des Monohydrates $3CaO$-P_2O_5-H_2O, das nach BASSET[3]) beim Versetzen neutraler Calciumsalzlösungen mit tertiärem Alkaliphosphat ausfällt. Etwa 1 % Wasser wurde, wie auch von anderer Seite bereits angegeben war, so hartnäckig festgehalten, daß es erst nach Zusatz von reiner Kieselsäure durch Erhitzen auf 1100° entfernt werden konnte. Das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ beträgt 1,186, stimmt also mit dem theoretischen 1,182 befriedigend überein.

---

[1]) *Z. angew. Ch.* (1895), 111.

[2]) Doktordissertation technische Hochschule, Berlin 1910.

[3]) *Z. anorg. Ch.* 59 (1908), 11; *Journ. of chem. Soc.* 1917.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß die Löslichkeit des dreibasischen Phosphates in 2%iger Zitronensäure merklich durch die Erhitzung beeinflußt wurde — die Löslichkeit im ungeglühten Produkt betrug 94%, im geglühten nur 72% —, wurde sie in einer Versuchsreihe nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen nach der bekannten sogenannten Verbandsmethode von Wagner bestimmt.

Das in einem Platingefäß befindliche Phosphat wurde auf Temperaturen bis zu 1100° in einem Heräusofen erhitzt; für höhere Temperaturen gelangte ein Ofen für flammenlose Oberflächenverbrennung nach Schnabel zur Verwendung. Eine weitere Erhöhung der Temperatur wurde wegen der Nähe des Platinschmelzpunktes vermieden. Die Dauer der Erhitzung betrug jeweils vier Stunden.

An dieser Stelle sei eine kurze Beschreibung des Schnabelschen Ofens eingeschoben, der anscheinend noch wenig für Laboratoriumszwecke benutzt wird. Das Prinzip dieser reinen Leuchtgas-Luftfeuerung ist folgendes: ein Gas-Luftgemisch in theoretisch richtiger Zusammensetzung (weder Gas- noch Luftüberschuß) wird mit einer die Zündgeschwindigkeit überschreitenden Strömungsgeschwindigkeit in eine Schüttung gekörnter, feuerfester Substanz eingeblasen und darin verbrannt. Dadurch wird eine nahezu vollständige Verbrennung ohne Luftüberschuß, annähernd die theoretische Höchsttemperatur und eine starke Wärmestrahlung innerhalb der Masse erreicht. Offenbar entsteht durch den wiederholten Aufprall des Gasgemisches auf die körnige Masse eine heftige Durchwirbelung der Gase, die die Verbrennung beschleunigt; im Innern der Masse bildet sich ferner eine Zone hoher Temperatur, wodurch der Luftüberschuß gegenüber einer bei niedriger Temperatur verlaufenden Verbrennung wesentlich verringert wird.[1])

Das Gas-Luftgemisch kann entweder durch einen Kompressor, der gleichzeitig Gas und Luft ansaugt, verdichtet werden, es genügt aber auch ein an eine Druckluftleitung angeschlossener Injektor, in welchem die Luft sich das Gas aus der Leitung selbst ansaugt. Der Betriebsdruck beträgt etwa 1,5—2 Atmosphären.

Die Inbetriebsetzung des Ofens und die Regelung des Gas-Luftgemisches bietet keine Schwierigkeiten. Gewöhnlich ist anfangs Gasüberschuß vorhanden, der oberhalb des Ofens mit der atmo-

---

[1]) Nach O. Essich: Zur Entwicklung der Oberflächenverbrennung, *Stahl u. Eisen* (1921), 228.

sphärischen Luft verbrennt; es wird dann die Gasmenge so weit abgedrosselt, bis die oberhalb des Ofens erscheinende Flamme eben wieder verschwindet.

Die nebenstehende Abbildung[1]) zeigt im Aufriß den für die Erhitzungsversuche benutzten Ofen. Er besteht aus einem zylindrischen Schacht aus Korundmasse mit einem lichten Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 90 mm, der mit gebrannter Magnesia in haselnußgroßen Stücken gefüllt ist. Der Tiegel, der die Substanz aufnehmen soll, im vorliegenden Fall ein starkwandiger Platintiegel mit durchlochtem Deckel, befindet sich, wie aus der

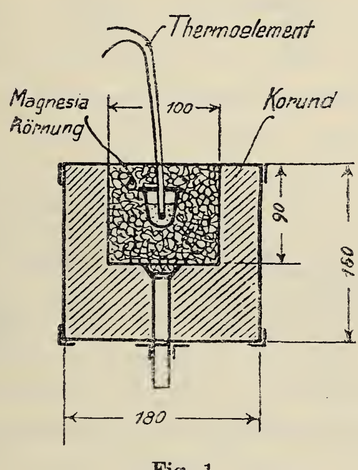


Fig. 1.

Abbildung ersichtlich, im Innern der gekörnten Masse. In diesem Ofen konnten Temperaturen bis 1750° erreicht werden, in einer neutralen, eher schwach oxydierenden Atmosphäre.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse der Erhitzungsversuche. Reihe 1 enthält die verschiedenen Erhitzungstemperaturen, Reihe 2 die danach festgestellte Löslichkeit der Phosphorsäure in 2%iger Zitronensäure, bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Phosphorsäure, 3 den Wasserverlust bei der betreffenden Temperatur und 4 das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ im Löslichkeitsrückstand.

[1]) Der chem.-techn. Versuchsanstalt bei der staatlichen Porzellanmanufaktur, die uns den Ofen freundlichst für die Versuche zur Verfügung stellte, sprechen wir an dieser Stelle unsern besten Dank aus.

1 Temperatur in °	2 Wasserverlust in %	3 Löslichkeit in %	4 $CaO : P_2O_5$ des Löslichkeitsrückstandes
0	—	94,6	—
110	2,98	88,0	1,256
160	3,8	78,9	1,248
220	4,96	68,3	1,286
450	5,92	60,0	1,289
540	6,4	59,8	1,301
650	6,7	63,0	1,304
720	6,9	71,8	1,302
850	7,4	80,5	1,304
1000	7,7	74,4	1,302
1200	7,8	77,8	1,298
1400	n.b.	83,4	1,280
1600	n.b.	89,8	1,190
Schmelze	n.b.	96,2	1,188

Fig. 2.

Alle Proben wurden nach der Erhitzung zunächst sorgfältig zerrieben und restlos durch ein Sieb von 5000 Maschen pro Quadratzentimeter getrieben. Bei der Ausführung der Zitronensäurelöslichkeitsbestimmung wurden die bekannten Vorschriften der Verbandsmethode genau beachtet. Sämtliche Produkte wurden ferner nach der Erhitzung nochmals analysiert, wobei stets das gleiche Verhältnis 1,186 für $CaO : P_2O_5$ festgestellt wurde, so daß die in der Reihe 2, 3 und 4 angegebenen Werte ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Fig. 2 zeigt die graphische Darstellung der Werte der Reihen 2, 3 und 4 in Funktion der Temperatur.

Aus der Reihe 2 geht zunächst hervor, daß das Ausgangsmaterial an sich eine sehr erhebliche Zitronensäurelöslichkeit besitzt, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur zunächst bei 400 bis 500° auf ein Minimum zurückgeht, um dann mit Ausnahme einer kleinen Unstetigkeit bei 900—1000° wieder bis zu einem Betrage von fast 90% anzusteigen.

In den geglühten Proben war freier Kalk nicht nachweisbar. Nun zeigt aber Reihe 4, daß das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ im Lösungsrückstande zunächst bis zu einem Höchstwerte von 1,304 ansteigt und sodann langsam wieder bis zum Werte 1,188 zurückgeht, der dem ursprünglichen Verhältnis im dreibasischen Phosphat fast entspricht. Es scheint also, daß das gefällte Tricalciumphosphat beim Erhitzen eine Umlagerung erfährt, vermutlich durch Bildung eines schwerer löslichen basischen Phosphats, das sich in höherer Temperatur wieder zu dreibasischem Phosphate umsetzt. Die Annahme liegt nahe, daß das fragliche basische Phosphat der Oxyapatit ist, $3(Ca_3P_2O_8)\cdot CaO$, der in natürlichen Apatiten und Phosphoriten als Fluor- bzw. Chlorverbindung vorkommt und bei dem das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ 1,312 beträgt gegenüber 1,304, dem Höchstwert der Reihe 4. Basset[1]) erhielt bei seinen Untersuchungen über das ternäre System CaO-P_2O_5-H_2O das Hydrat dieser Verbindung $3(Ca_3P_2O_8)Ca(OH)_2$. Nach Förster,[2]) der dieses Hydrat beim Behandeln von dreibasischem Phosphat mit verdünnten Laugen erhielt, ist es in Zitronensäure löslich; in geglühtem Zustande sei es nahezu unlöslich; Zahlenwerte gibt Förster nicht an. Er fand ferner, daß Tetraphosphat bei längerem Glühen in eine dem Oxyapatit ähnliche Verbindung und freien Kalk zerfalle und daß dabei die Zitronensäurelöslichkeit zurückgehe. Diese Ergebnisse stützen die oben gemachte Annahme.

Die Löslichkeitskurve zeigt noch eine Unstetigkeit: zwischen 850 und 1000° fällt die Löslichkeit von 80,5% bis auf 74,4%, um dann wieder zu steigen. Dreimalige Wiederholung der Versuche ergab genau die gleichen Ergebnisse. Da das bei 850° geglühte Produkt sich noch weich und flockig, das bei 1000° geglühte jedoch körnig anfühlte, dürfte der Unterschied der Löslichkeit auf einer Verdichtung des Materials beruhen. Bleininger und W. Emley[3])

---

[1]) Basset, *Z. anorg. Ch.* **59** (1908), 11.

[2]) Förster, *Z. angew. Ch.* (1892), 13.

[3]) Bleininger und W. Emley, *Transactions of Am. Soc.* (1911), 618—638.

haben bei gebranntem Kalkstein etwas ähnliches beobachtet. Bei Kalkstein nahm das spezifische Gewicht von 3,16 bei 900° bis zu 3,35 bei 1300° zu. Wahrscheinlich findet eine scheinbare Zunahme der Dichte statt, die darauf zurückzuführen ist, daß feine Poren, die bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts störten, bei weiterer Temperatursteigerung verschwinden. Dabei wird gleichzeitig, ähnlich wie bei Metallen, eine Kornvergrößerung beobachtet, was sich z. B. im schwereren Ablöschen des hochgebrannten Kalks bemerkbar macht. Daß die Verhältnisse hier ähnlich lagen, geht aus folgenden für das spezifische Gewicht gefundenen Werten hervor:

Temperatur	Löslichkeit	spezifisches Gewicht
900°	80,5	3,08
950°	80,6	3,08
1050°	74,4	3,14

Auch diese Bestimmungen wurden mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt. Das Material zeigt mithin eine Verdichtung bei ca. 1000°, welche die geringe Abnahme der Löslichkeit bei dieser Temperatur erklärt. Eine weitere Zunahme des spezifischen Gewichts konnte nicht festgestellt werden; auch zeigte die Löslichkeitskurve keine weiteren Unregelmäßigkeiten.

Die Schmelzung des Tricalciumphosphates verursachte einige Schwierigkeiten. Es war nicht möglich, sie im Schnabelofen auszuführen. Die Überschreitung einer Temperatur von 1650°, bei der die Substanz noch nicht geschmolzen war, gefährdete den Platintiegel stark. Es wurde daher die Masse mittels des Knallgasgebläses auf eigener Grundmasse geschmolzen, nachdem sie vorher zu kleinen Briketts gepreßt war. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Schmelze zerkleinert, aus der Masse Kegel geformt, die dann mit Vergleichskegeln in einem elektrischen Kurzschlußofen erhitzt wurden. Der Versuchskegel schmolz zwischen Segerkegel 29—30, entsprechend 1660°. Die zur Kontrolle ausgeführte optische Messung mit dem Pyrometer von Hollborn-Kurlbaum ergab 1670°. Die Untersuchung des aus der Schmelze angefertigten Dünnschliffs im Polarisationsmikroskop zeigte, daß das Gefüge vollkommen homogen war. Die Kristallform konnte nicht bestimmt werden. Die Doppelbrechung war schwach, etwas geringer als die des Quarzes, das Material gab nur graue Interferenzfarben. Die Lichtbrechung ist etwas höher als die des Kanadabalsams.

Untersuchungen über den Oxyapatit.

Es wurde eine der Formel $3(Ca_3P_2O_8)CaO$ entsprechende Mischung von dreibasischem Phosphat und $CaCO_3$ hergestellt. Nach Erhitzung des Gemisches auf verschiedene Temperaturen bis über den Schmelzpunkt wurde die Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure bestimmt und sowohl die erhitzten Produkte, als auch die Lösungsrückstände analysiert. Die folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Werte.

Temperatur in °	Löslichkeit in %	$CaO : P_2O_5$ des Lösungsrückstandes
ungeglüht	83	1,193
1000	29,4	1,295
1200	31,3	1,300
1450	55,6	1,309
geschmolzen	67	1,310

Es geht daraus hervor, daß bei etwa 1450°, also bereits in festem Zustande, die Bildung des Oxyapatits vollzogen ist, denn der Lösungsrückstand ergibt für das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ den Wert 1,309 in genügender Übereinstimmung mit dem theoretischen 1,312. Die Löslichkeit der beiden letzten Glieder der Reihe ist von der gleichen Größenordnung, wie diejenigen Werte der Triphosphatreihe, bei denen der Lösungsrückstand ein Maximum war. Das spricht also durchaus für die Richtigkeit der oben erörterten Annahme über die Ursache des Minimums in der Löslichkeitskurve des Triphosphats. Es blieb noch zu beweisen, daß Oxyapatit mit Kalk und Phosphorsäure zu einem Gemische, entsprechend dem dreibasischen Phosphate gemengt, in höheren Temperaturen sich zu leichtlöslichem Triphosphat umsetzt. Es wurde deshalb aus Oxyapatit und Pyrophosphat ein nach folgender Gleichung zusammengesetztes Gemenge hergestellt:

$$3(Ca_3P_2O_8)CaO + 2\,CaOP_2O_5 = 4\,Ca_3P_2O_8.$$

Der Oxyapatit ist schwer löslich; das Pyrophosphat, wie aus einer späteren Versuchsreihe hervorgehen wird, nahezu unlöslich. Das aus obigem Gemenge beider Verbindungen erschmolzene Produkt zeigte entsprechend dem Triphosphat eine Löslichkeit von 96,3%. Damit waren die beim dreibasischen Phosphat auftretenden Unregelmäßigkeiten aufgeklärt.

Die starke Erniedrigung der Löslichkeit des Oxyapatitgemisches bei den Temperaturen 1000° und 1200° ist naturgemäß darauf zurückzuführen, daß der aus der Zersetzung des Kalkspats gebildete freie Kalk dem Kleinerwerden des Ionenprodukts entgegenwirkt.

Die Schmelze des Oxyapatits wurde im Schnabelofen ausgeführt unter mehrfach wiederholter Aufnahme der Abkühlungskurve.

Aus ihr ergibt sich der Schmelzpunkt zu 1540°. Der Dünnschliff der Schmelze zeigte ein vollkommen einheitliches Gefüge von nadelförmigen Kristallen; freier Kalk war nicht vorhanden. Die Kristalle sind doppelbrechend; die Licht- und Doppelbrechung ist annähernd so groß wie diejenige des dreibasischen Phosphats. Das spezifische Gewicht des Oxyapatits beträgt 2,99.

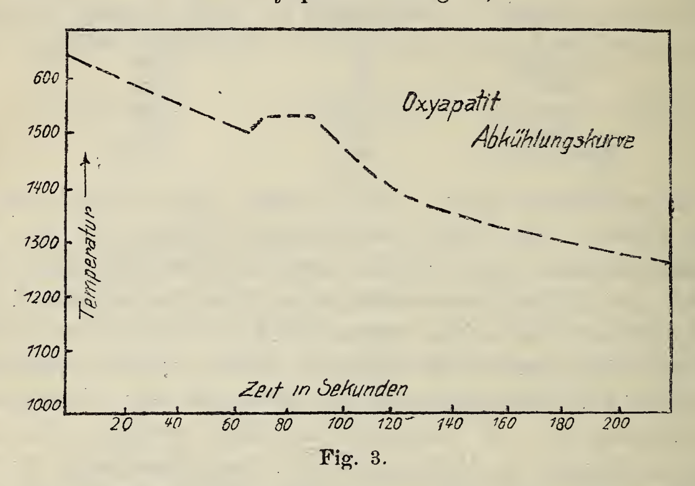


Fig. 3.

Untersuchungen über das vierbasische Calciumphosphat.

Es wurde ein Gemisch von einem Mol $Ca_3P_2O_8$ und einem Mol $CaCO_3$ hergestellt und wie der Oxyapatit behandelt. Die sich dabei ergebenden Werte sind wie folgt zusammengestellt:

Temperatur in °	Löslichkeit in %	$CaO : P_2O_5$ des Löslichkeitsrückstandes
ungeglüht	76	1,290
1000	22,4	1,300
1200	23	1,311
1300	54,8	1,310
1450	92,3	1,462
Schmelze	92,1	1,560

Die beginnende Reaktion zwischen Kalk und Phosphat macht sich bei 1300° bemerkbar durch das Ansteigen der Löslichkeit. Die Probe zeigte bereits starke Sinterung und kristallinisches Gefüge.

Die Schmelze wurde wieder im Schnabelofen ausgeführt; aus der Abkühlungskurve ergibt sich der Schmelzpunkt zu 1630°. Der von Blome[1]) ermittelte weit höhere Wert von 1870° war optisch

[1]) Siehe oben.

in nicht einwandfreier Weise gemessen worden. BLOME richtete bei seiner Messung das Fernrohr des optischen Pyrometers auf die im Knallgasgebläse schmelzende Substanz, die dabei wahrscheinlich überhitzt und zudem von schwarzer Strahlung wohl weit entfernt war.

Das Tetraphosphat zeigt im Gegensatz zu BLOME, der, wie früher erwähnt, nur eine Löslichkeit von 50 % angibt, aber in Übereinstimmung mit FÖRSTER eine sehr hohe Zitronensäurelöslichkeit. Der BLOMEsche Wert erklärt sich wohl durch einen Zerfall des Tetraphosphats, auf den FÖRSTER schon hingewiesen hat, und der auch im vorliegenden Falle festgestellt werden konnte. Ein Teil der feingepulverten Schmelze des vierbasischen Phosphats wurde auf 1000° erhitzt und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

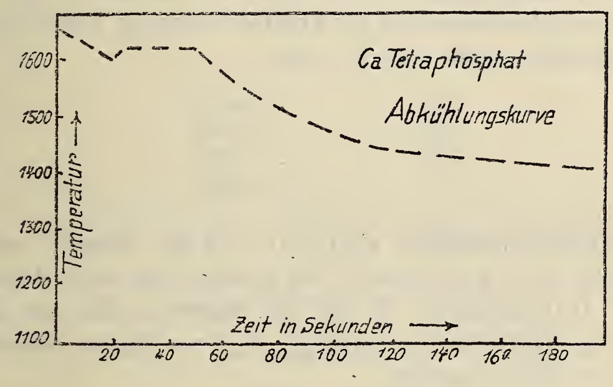


Fig. 4.

Die Löslichkeit sank von 92 % auf 25,6 %; der Löslichkeitsrückstand erwies sich als reiner Oxyapatit mit 56,7 % CaO und 43,2 % P_2O_5. Wahrscheinlich hat BLOME ein zu langsam abgekühltes Produkt untersucht, wodurch die Verschiedenheit der Angaben erklärt wird. Auch in der Thomasschlacke würde also das Tetraphosphat bei langsamer Abkühlung meist zerfallen. Das würde eine Erklärung für die Tatsache geben, daß in der ersten Zeit nach der Einführung des Thomasverfahrens die Schlacken meist nur eine Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure von etwa 60 % aufwiesen; wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß man damals mit reichlich bemessenem Kalkzuschlag ohne den jetzt üblichen Zusatz von Sand zur abgezogenen Schlacke arbeitete.

Aus der Beobachtung des Dünnschliffes ging die vollkommene Einheitlichkeit der Schmelze hervor. Die Licht- und Doppelbrechung

ist schwächer als beim Oxyapatit. Das spezifische Gewicht konnte wegen des Zerfalls des Tetraphosphats beim Kochen in Wasser nicht bestimmt werden. Der abgestoßene Kalk ging in Lösung und der Rückstand ergab dasselbe spezifische Gewicht wie der Oxyapatit.

Untersuchungen über das zweibasische Calciumphosphat und das Calciumpyrophosphat.

Das zweibasische Calciumphosphat $CaHPO_4$ entsteht durch vorsichtiges Fällen von Phosphorsäure mit Kalk oder durch Behandeln von dreibasischem Phosphat mit Säuren. Doch sind letztere Produkte meist durch die Kalksalze der betreffenden Säuren verunreinigt. Für diese Untersuchungen wurde ein von Kahlbaum geliefertes zweibasisches Calciumphosphat zur Analyse verwendet. Die Zusammensetzung desselben ergab sich wie folgt:

CaO	39,9 %
P_2O_5	50,4 %
H_2O	9,5 %
Sa.	99,8 %

Das Gewichtsverhältnis $CaO:P_2O_5 = 0,792$ stimmte mit dem theoretischen 0,790 gut überein. Das einfache Salz sollte theoretisch nur 6,6 % H_2O enthalten. Es lag hier augenscheinlich ein Hydrat, und zwar das Halbhydrat $Ca_2H_2(PO_4)_2 \, ^1/_2 \, H_2O$ vor, dessen theoretischer Wassergehalt 9,6 % beträgt.

Das Produkt wurde genau wie das dreibasische Phosphat behandelt. Der Einfluß der Erhitzung und der damit verbundenen Wasserabgabe und Umwandlung in Pyrophosphat auf die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure ergibt sich aus folgender Zusammenstellung und graphischen Auftragung (5):

Temperatur in °	Wasserverlust in %	Löslichkeit in %	$CaO:P_2O_5$ des Lösungsrückstandes
ungeglüht	—	97,4	—
120	0,9	93,4	0,792
220	4,2	60,8	0,792
340	8,8	12,5	0,792
520	8,9	2,6	0,792
700	9,2	2,0	0,792
800	9,4	1,6	0,792
1000	9,5	1,6	0,792
Schmelze	n. b.	1,5	0,792

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das zweibasische Phosphat, wie bekannt, eine hohe Löslichkeit besitzt, während das

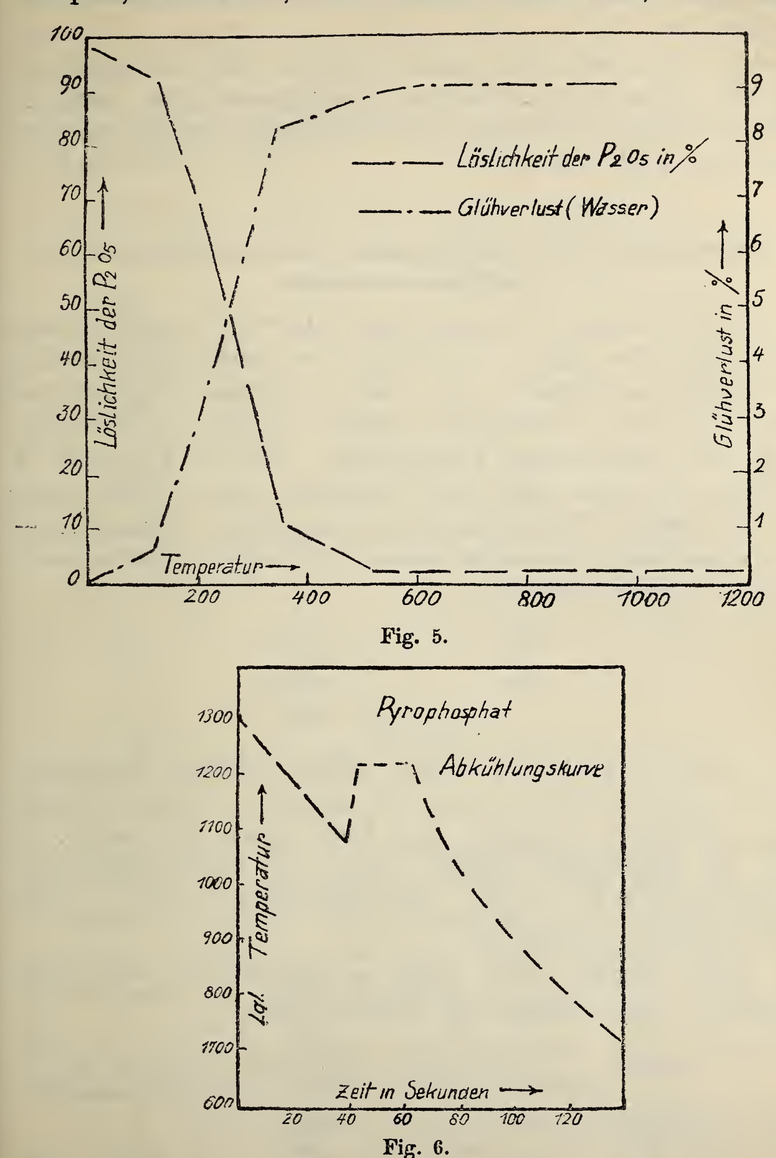


Fig. 5.

Fig. 6.

Pyrophosphat in Zitronensäure nahezu unlöslich ist. Die Löslichkeit nimmt mit abnehmendem Wassergehalt und sich bildendem Pyrophosphat regelmäßig ab.

Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgte im Schnabelofen. Der Schmelzpunkt liegt, wie aus der Abkühlungskurve hervorgeht, bei 1230°.

Der Dünnschliff der Schmelze ließ ein durchaus einheitliches Gefüge erkennen. Die Licht- und Doppelbrechung ist größer als beim dreibasischen Phosphat. Das spezifische Gewicht des Pyrophosphats ergab sich zu 3,09.

Untersuchungen über das einbasische Calciumphosphat und das Calciummetaphosphat.

Das einbasische Calciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2$ kristallisiert beim Eindampfen der stark sauren Lösung der anderen Kalkphosphate in rhombischen Kristallen aus. Die so erhaltenen Produkte sind selten ganz rein. Gewöhnlich enthalten sie etwas überschüssigen Kalk oder überschüssige Phosphorsäure. Die von Kahlbaum erhältlichen Produkte waren alle zu kalkreich, und es mußte daher für die folgenden Untersuchungen ein einbasisches Calciumphosphat der Firma Merck verwendet werden. Die Analyse desselben ergab folgende Zusammensetzung:

CaO	21,1%
P_2O_5	55,6%
H_2O	23,2%
Sa.	99,9%

Das Verhältnis $CaO:P_2O_5 = 0{,}398$ stimmte mit dem theoretischen 0,394 genügend überein. Auch das einbasische Phosphat kristallisiert gewöhnlich als Hydrat aus. Laut obigem Wassergehalt lag hier das Monohydrat $CaH_4(PO_4)_2 \cdot 1\,H_2O$ vor, dessen theoretischer Wassergehalt 21,4% beträgt. Die überschüssigen 1,8% H_2O sind als Feuchtigkeit anzusprechen.

Dieses Material wurde genau so behandelt wie die vorhergehenden. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Temperatur in °	Wasserverlust in %	Löslichkeit in %	$CaO:P_2O_5$ des Lösungsdruckstandes
ungeglüht	—	100	—
105	9,9	100	—
143	13,4	79	0,398
240	22,9	11,6	0,398
500	23,1	—	0,393
800	23,1	—	0,398
Schmelze	23,1	—	0,398

Das einbasische Phosphat besitzt, wie bekannt, eine Löslichkeit von 100%. Bei 105° gab das vorliegende Material sein Hydrat- und Feuchtigkeitswasser ab; die Löslichkeit wurde dadurch nicht verändert. Erst oberhalb 105° beginnt die Abgabe des Konstitutionswassers und damit die Umwandlung des einbasischen Calciumphosphats in saures Pyrophosphat und schließlich Metaphosphat. Gleichzeitig sinkt die Löslichkeit auf 0%.

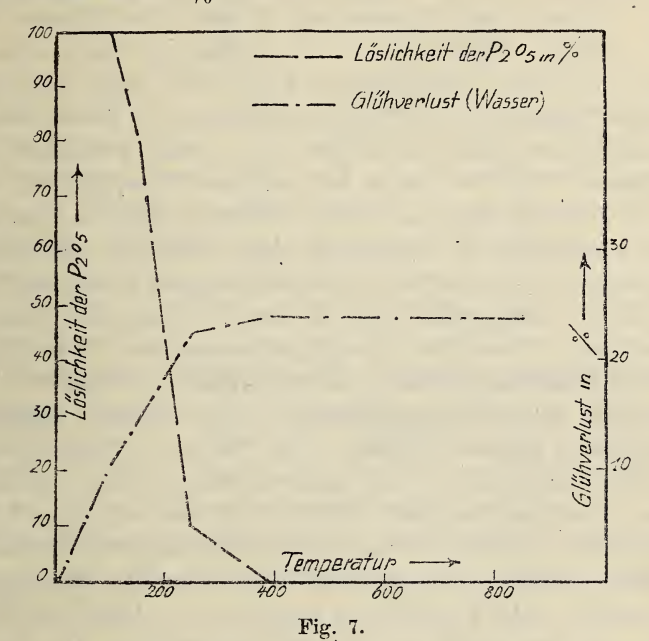


Fig. 7.

Calciummetaphosphat erstarrt aus dem Schmelzfluß als glasartige Masse, ähnlich wie die Metaphosphorsäure selbst. Auch bei langsamster Abkühlung war es nicht möglich, ein kristallinisches Produkt zu erhalten. Vermutlich steht diese Tatsache mit der Natur der Metaphosphorsäure in Zusammenhang, die ja ebenfalls glasig erstarrt. Aus ihrem Verhalten wird bekanntlich der Schluß gezogen, daß es sich um ein Gemisch hochmolekularer Säuren handelt.[1]) Ähnliches dürfte auch bei dem Kalksalz vorliegen.

Da die Abkühlungskurve somit keinen Aufschluß über den Schmelzpunkt des Calciummetaphosphats ergab, wurde dieser nach der Abschreckmethode[2]) bestimmt. Diese Methode, die bei glasig

[1]) Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie, S. 254.

[2]) Day und Sosman, *Z. anorg. Ch.* 72 (1911), 2.

erstarrenden Stoffen angewandt wird, beruht darauf, daß durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen und darauffolgende Abschreckung festgestellt wird, bei welcher niedrigsten Temperatur Glasbildung eintritt. Die Versuchsapparatur hierzu war folgende: die Substanz wurde auf ein muldenähnlich gebogenes Platinblech gebracht, das mittels eines Platindrahtes in einen stehenden Heräusofen gehängt wurde. Der Innendurchmesser des Ofenrohres betrug 50 mm, derjenige des Platinbleches 20 mm. Die Substanz wurde genau zentrisch eingehängt und die Spitze des Thermoelementes berührte das Blech. Die gemessene Temperatur mußte also mit der wirklichen Temperatur der Probe übereinstimmen. Unten wurde der Ofen durch einen leicht entfernbaren, von unten gestützten Deckel verschlossen. Der Ofen wurde auf bestimmte Temperaturen erhitzt und $^3/_4$—1 Stunde genau auf diesen konstant gehalten. Daraufhin wurden gleichzeitig die Anhängung oben gelöst und der Verschluß unten entfernt, die Probe fiel in eine untergestellte Schale mit Wasser. Es wurde so festgestellt, daß die auf 970° geglühte Probe ungeschmolzen, die von 980° glasig geschmolzen war. Der Schmelzpunkt des Metaphosphats liegt mithin zwischen 970 und 980°. Die Dünnschliffe vom glasig geschmolzenen und kristallin ungeschmolzenen Material ergaben folgendes: Das Glas ist vollkommen isotrop. Die Lichtbrechung ist um ein geringes höher als die des Kanadabalsams. Das kristallinische Schliffbild zeigt feine und grobe Kristalle nebeneinander und sieht etwas uneinheitlich aus, was ebenfalls mit der obengenannten Annahme über die Natur der Metaphosphate übereinstimmt. Alle Kristalle sind anisotrop. Die Licht- und Doppelbrechung ist weit größer als die des Pyrophosphats. Das Präparat zeichnet sich durch hohe (grüne und rote) Interferenzfarben aus.

Das glasige Metaphosphat ist spezifisch leichter als das kristallinische. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,65, während sich dasjenige der Kristalle mit 2,82 ergab.

Um die bisher gefundenen Ergebnisse in Beziehung setzen zu können zu dem Verhalten der in der Thomasschlacke vorkommenden Verbindungen, wurden weiterhin Löslichkeitsversuche mit dem Carnot-Blomeschen Silikophosphat und andererseits dem in den natürlichen Rohphosphaten vorkommenden Fluorapatit gemacht.

Untersuchungen über das Calciumsilikophosphat.

Es wurde ein Gemisch von einem Mol $Ca_3P_2O_8$, zwei Mol $CaCO_3$ und einem Mol SiO_2, entsprechend der Formel $5CaOP_2O_5SiO_2$ her-

gestellt und wie die früheren Proben behandelt. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Erhitzungstemperatur geht aus folgenden Daten hervor:

Temperatur in °	Löslichkeit in %
ungeglüht	78,4
1000	21,4
1200	40,9
1300	70,1
1400	81,4
1500	84,6
1600	90,1
geschmolzen	96,0

Die Löslichkeitskurve verläuft also ähnlich wie die des Oxyapatits und des Tetraphosphats. Die Löslichkeit sinkt bei 1000° infolge des vorhandenen freien Kalks und steigt bei höherer Temperatur infolge der Bildung von Silikat wieder an, um im geschmolzenen Produkt die Löslichkeit des dreibasischen Phosphats zu erreichen. Die Zusammensetzung der Schmelze entsprach genau der Verbindung $5CaOP_2O_5SiO_2$. Das Übereinstimmen der Löslichkeit mit derjenigen des Tricalciumphosphats weist darauf hin, daß das Silikophosphat aus dreibasischem Phosphat und neutralem Orthosilikat besteht $3CaOP_2O_5 \cdot 2CaOSiO_2$. Zerfallserscheinungen konnten im Gegensatz zum Tetraphosphat an Hand der Löslichkeit weder bei langsamer Abkühlung, noch bei wiederholter Erhitzung festgestellt werden. Infolge der hohen Schmelztemperatur mußte das Gemisch vor dem Knallgasgebläse geschmolzen werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab sich mittels Segerkegeln und optischen Pyrometers zu 1760—1780°.

Untersuchungen über den Fluorapatit.

Es wurde ein Gemisch von drei Mol Tricalciumphosphat und einem Mol reinstem CaF_2, entsprechend der Formel $CaF_2 \cdot 3Ca_3P_2O_8$ hergestellt und der Einfluß der Erhitzung auf die Bildung des Fluorapatits und der damit verbundenen Löslichkeitsveränderungen festgestellt. Es ergaben sich hierbei folgende Werte:

Temperatur in °	Löslichkeit in %
ungeglüht	82,5
800	37,8
900	25
1000	15,1
1300	10,84
1400	10,6
Schmelze	10,1

Nach diesen Ergebnissen bildet sich der Fluorapatit schon in verhältnismäßig niedriger Temperatur und ist in Zitronensäure sehr schwer löslich. Hierin dürfte der Hauptgrund für die Schwerlöslichkeit der natürlichen Rohphosphate liegen. Einige von Herrn BERGER im hiesigen Institute ausgeführte Versuche zeigten überdies, daß bereits geringe Zusätze von Flußspat zur Thomasschlacke die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure erheblich herabdrücken.

Der Schmelzpunkt des Fluorapatits ergab sich mittels Segerkegeln und optischen Pyrometers zu 1630—1650°. Das spezifische Gewicht wurde zu 3,18 gefunden.[1])

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse der Untersuchungen sind in folgender Tabelle kurz zusammengestellt:

	Zitronensäurelöslichkeit in %	Schmelztemperatur in °	spezifisches Gewicht
Tetraphosphat	92,1	1630	—
Oxyapatit	67	1540	2,99
Triphosphat	96,2	1670	3,14
Pyrophosphat	1,6	1230	3,09
Metaphosphat	—	970—980	2,65 u. 2,82
Silikophosphat . . .	96,2	1760	3,01
Fluorapatit	10,1	1630	3,18

Die Licht- und Doppelbrechung nimmt von den hochbasischen Phosphaten bis zum Metaphosphat ständig zu.

Überträgt man die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen auf die bei der Thomasschlacke obwaltenden Verhältnisse, so ergibt sich folgendes: für die Löslichkeit des Thomasmehles ist es gleichgültig, ob die Phosphorsäure als Triphosphat, Tetraphosphat oder Silikophosphat gebunden ist, worauf übrigens bereits KROLL am Schlusse seiner eingangs erwähnten Arbeit hinwies. Wichtig ist es jedoch, daß der Überschuß an freiem Kalk durch einen Zusatz von Kieselsäure gebunden wird. Reines dreibasisches Phosphat ist bis jetzt noch nicht in der Thomasschlacke gefunden worden, doch weisen die vorliegenden Versuche darauf hin, daß das CARNOTsche Silikophosphat $5CaOP_2O_5SiO_2$, welches nach den früheren Forschungen die hauptsächlichste Bindungsart der Phosphorsäure in der Schlacke

[1]) Beide Werte stimmen mit den von NACKEN (*Zentralbl. f. Min.* [1912], 549) überein. NACKEN bestimmte den Schmelzpunkt bei der Untersuchung des Systems Flußspat-dreibasisches Phosphat durch Extrapolation der Temperaturkurve für die beginnende Erstarrung auf der phosphatreichen Seite des Systems. Er nahm auch eine genaue Messung der optischen Konstanten vor.

ist, aus dreibasischem Calciumphosphat und Calciumorthosilikat besteht, während von HILGENSTOCK bis BLOME nahezu alle Forscher dasselbe als eine Verbindung von Tetraphosphat und Metasilikat ansahen.

BLOME hatte, wie bereits erwähnt, diese Silikophosphatverbindung durch langsame Abkühlung einer Schmelze von $4\,CaOP_2O_5 \cdot 2\,CaOSiO_2$ unter Abscheidung von Kalk erhalten. Er erklärte den Vorgang durch die Gleichung:

$$4\,CaOP_2O_5 \cdot 2\,CaOSiO_2 = 4\,CaOP_2O_5 \cdot CaOSiO_2 + CaO.$$

Da aber in dieser Arbeit in Übereinstimmung mit FÖRSTER die Zersetzung des Tetraphosphats unter Abscheidung von CaO beobachtet worden ist, kann kein Zweifel bestehen, daß die von BLOME bei seiner Schmelze beobachtete Kalkabscheidung nicht aus dem Orthosilikat, sondern aus dem metastabilen Tetraphosphat erfolgt ist. Die Reaktion verläuft daher nach:

$$4\,CaOP_2O_5 \cdot 2\,CaOSiO_2 = 3\,CaOP_2O_5 \cdot 2\,CaOSiO_2 + CaO.$$

Die hohe Düngewirkung der Thomasschlacke beruht zum größten Teil auf der hohen Löslichkeit des auch bei langsamer Abkühlung beständigen dreibasischen Kalksilikophosphats.

Nun scheinen aber Gründe gegen die Existenzfähigkeit eines dreibasischen Phosphats in der Schlacke zu sprechen. HILGENSTOCK hatte 1886 die Ansicht vertreten, daß vierbasisches Phosphat im Gegensatz zu dreibasischem durch Eisen nicht reduziert wird. Diese Ansicht wurde im Laufe der Zeit dahin erweitert, daß das Tetraphosphat auch gegen die Einwirkung von kohlenstoffhaltigem Eisen beständig sei, da der Phosphor teilweise im Thomasprozeß schon mit dem Rest Kohlenstoff verbrennt, also bei Gegenwart von Eisen und Kohlenstoff in der Schlacke beständig ist. Es wurde von den Anhängern des Tetraphosphats wie folgt argumentiert: dreibasisches Phosphat wird durch Eisen reduziert, da aber die Phosphate der Thomasschlacke im Konverter nicht zersetzt werden, kann kein dreibasisches Phosphat in der Schlacke vorhanden sein; alle Phosphatverbindungen in derselben sind von der Natur des Tetraphosphats und dieses ist gegen Kohle und Eisen beständig. Einwandfreie Beweise für diese Behauptung sind aber bisher nicht gegeben worden. Auch der von STEINWEG gemachte Versuch, die Beständigkeit der Thomasschlacke gegen die reduzierende Wirkung von Kohle und Eisen zu beweisen, kann nicht als gelungen bezeichnet werden.

Die Versuchsanordnung Steinwegs war folgende. Auf einer Thomasschlackengrundmasse, die durch Wasserkühlung vor dem Schmelzen bewahrt wurde, schmolz er in einem Knallgasofen Schlacke gleicher Zusammensetzung ein, goß dann geschmolzenes C-haltiges Eisen durch die Schlacke in den Ofen und ließ nach 10 Minuten abkühlen. Die Untersuchung ergab, daß das Eisen keinen Phosphor aufgenommen hatte, woraus Steinweg folgerte, daß Tetracalciumphosphat von Kohle und Eisen nicht reduziert würde. Abgesehen davon, daß dieses Ergebnis sich wahrscheinlich aus der kurzen Versuchsdauer erklärt, hat bei anderen von ihm angestellten Versuchen tatsächlich starke Reduktion stattgefunden, z. B. beim Schmelzen von Schlacke oder Tetraphosphat im Kohle- bzw. Magnesiatiegel. Wenn Steinweg dieses Ergebnis in beiden Fällen auf einen geringen Kieselsäuregehalt des Tiegelmaterials zurückführt, die das Tetraphosphat durch Bindung von CaO in reduzierbares Triphosphat umgewandelt hätte, so ist diese Erklärung doch wohl weit hergeholt. Überhaupt gestatten Versuche mit reinen Phosphaten und Schlacken in Tiegeln nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Vorgänge in der Thomasbirne.

Von einer Einwirkung von Kohle und Eisen auf fertige Schlacke im Konverter kann nicht die Rede sein. Beim Beginn der Entphosphorung wird der im großen Überschuß vorhandene Ätzkalk durch sein großes Sättigungsbestreben für Phosphorsäure einer Reduktion entgegenwirken. Rückphosphorung könnte erst nach Sättigung des Kalkes, d. h. im letzten Augenblick des Blasens oder nach umgelegter Charge eintreten. Kohlenstoff ist dann aber im Bade nicht mehr vorhanden. Außerdem ist bekanntlich gerade zum Schluß des Thomasprozesses Bad und Schlacke mit Metalloxyden angereichert. Diese üben eine oxydierende Wirkung auf den Phosphor aus in dem Maße, daß beim Verbrennen des Phosphors sogar eine Anreicherung an Mangan im Bade durch Reduktion von MnO aus der Schlacke stattfindet. Es ist mithin klar, daß an eine Reduktion der Phosphorsäure unter diesen Umständen nicht zu denken ist.

Nach der Niederschrift dieser Arbeit erschien in *Stahl u. Eisen* ein Bericht über eine dem Iron and Steel Institute vorgelegte Untersuchung von Bainbridge „Die Wirkung von Flußspat auf die Phosphate in basischen Schlacken“, die die oben gegebenen Darlegungen über den Einfluß des Flußspats bestätigen. Die darauf bezüglichen Schlußfolgerungen lauten: „Wenn eine genügende Menge Flußspat einer geschmolzenen basischen Schlacke zugesetzt wird, so wird das

gesamte Phosphat in Apatit von der Formel $3(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaF_2$ umgewandelt; die Verbindung hat eine sehr geringe Citratlöslichkeit. Die von HILGENSTOCK gelegentlich seiner Versuche, vierbasisches Calciumphosphat unter Zufügung von Flußspat herzustellen, beschriebenen hexagonalen Kristalle waren wahrscheinlich „Apatitkristalle". Der Verf. fand ferner gleichfalls eine sehr hohe Zitronensäurelöslichkeit des Kalksilikophosphats $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$; er ist der Ansicht, daß sich die Phosphate in den stark citratlöslichen Schlacken in dieser oder in einer ähnlichen Form des Silikophosphats $3(3CaO \cdot P_2O_5)(2CaO \cdot SiO_2)$ befinden. Seine Angabe, daß das Tetraphosphat nur eine geringe Löslichkeit besitzt, steht allerdings in Widerspruch mit dem hier gefundenen Wert von 92%, doch läßt sich ohne Kenntnis der Originalarbeit nicht entscheiden, ob nicht doch ein Zerfall der Verbindung eingetreten ist, die übrigens nach dem vorliegenden Bericht nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

Herrn Dozent Dr. K. ENDELL, der freundlichst die optischen Untersuchungen übernommen hatte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Charlottenburg, *Eisenhüttenmänn.-Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1921.

Über die Existenz von Isotopen der Actiniumzerfallsprodukte und das Meitnersche Kernmodell.

Von Maximilian Camillo Neuburger.

Die Actiniumfamilie weist gegenüber der Radium- und Thoriumfamilie Mängel an Analogie auf, welche Unstimmigkeiten bei den Beziehungen zwischen Atomgewicht und Lebensdauer, bzw. Zerfallswahrscheinlichkeit und Reichweite hervorrufen. Diese Analogiemängel[1]) sind die folgenden:

1. Die eine der beiden bei Radioactinium experimentell bestimmten Reichweiten (4,61 und 4,2 cm) ist größer wie die von Actinium X (Reichweite 4,26 cm), obwohl sonst immer größeren Reichweiten kürzere Lebensdauern zugeordnet sind.

2. Der α-Strahler Radioactinium emittiert, eine β-Strahlung (v/c = 0,37, 0,39, 0,43, 0,50, 0,57, 0,60, 0,66), welcher derjenigen von Mesothorium 2 sehr ähnlich ist.

3. Radioactinium emittiert eine γ-Strahlung die der von Mesothorium (μ in Al = 26 und 0,116 für MsTh gegen μ = 25 und 0,19 für RdAc) sehr nahe steht. Im Gegensatz hierzu ist bei Radiothorium keine solche Strahlung gefunden worden.

4. Nach E. Rutherford und H. Richardson soll Actinium eine γ-Strahlung aussenden, deren Intensität ca. 25 % der Gesamt-γ-Strahlung von Actinium samt allen Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht beträgt.

5. Die Fajanssche Beziehung zwischen Atomgewicht und Lebensdauer von Isotopen versagt bei Actinium X und Actinium B.

6. Die Analogie zur Thoriumreihe fehlt gänzlich im Gebiete der Mesothorium-Radiothoriumprodukte.

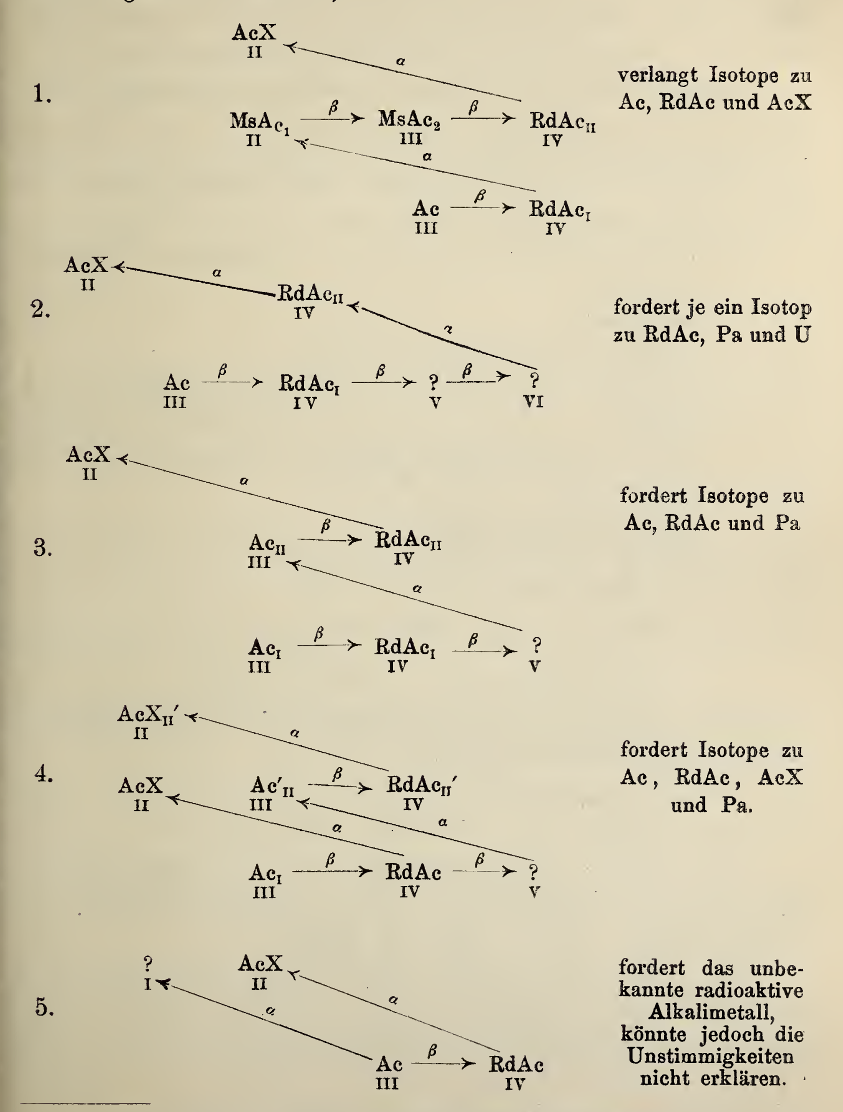
Stefan Meyer[1]) hat Versuche zwecks Überprüfung dieser Analogiemängel ausgeführt und außerdem noch speziell die Frage experimentell zu lösen gesucht, ob diese Unregelmäßigkeiten etwa

---

[1]) St. Meyer, Mitteilung aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 104 und *Z. phys. Chem.* **95** (1920), 407—433, Nr. 4.

durch Existenz von unbekannten Isotopen zu den Umwandlungsprodukten der Actiniumfamilie verursacht werden.

Die folgenden Umwandlungsschematen könnten die angeführten Unstimmigkeiten erklären.[1])



[1]) Siehe auch die demnächst erscheinende Monographie: M. C. Neuburger, „Das Problem des Genesis des Actiniums". Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Die Versuche, diese Isotopen aufzufinden, ergaben ausnahmslos ein negatives Resultat, so daß die Analogiemängel durch Isotope nicht hervorgerufen sein können. Das Ergebnis dieser Arbeiten von Stefan Meyer wird aber durch eine neue, vor kurzer Zeit von Lise Meitner aufgestellte Hypothese über den Aufbau der Atomkerne von radioaktiven Elementen erklärt bzw. gefordert.

Nach Lise Meitner[1]) bestehen die Atomkerne derjenigen Radioelemente, deren Atomgewicht von der Form 4 n. ist, zur Gänze aus Heliumkernen, während Elemente, deren Atomgewicht den Formeln 4 n. + 1, 4 n. + 2, 4 n + 3 entspricht, aus Wasserstoffkernen und Heliumkernen aufgebaut sind (abgesehen von den Elektronen).

Die folgenden Buchstaben haben die angegebene Bedeutung:

A . . . . Atomgewicht,
z . . . . . Ordnungszahl,
n . . . . . Gesamtzahl der Heliumkerne (α-Teilchen),
p . . . . . Anzahl der Wasserstoffatome,
α . . . . . α-Teilchen (He^{++} mit freier Ladung im elektrisch geladenen Kernteil),
α' . . . . . α-Teilchen mit gebundener Ladung (im He-Atom bzw. He^{+}-Ion),
β . . . . . Elektron im He-Atom, bzw. He^{+}-Ion,
H^{+} . . . Wasserstoffkern,
e . . . . . Elektron im Wasserstoffatom,
$(\alpha' + 2\beta)$ elektrisch neutraler Kernteil (He-Atom),
N_k . . . . Gesamtsumme der Kernbausteine,

so ist das Atomgewicht irgendeines Elementes durch die Formel

$$A = 4n + p \qquad (p = 0, 1, 2, 3)$$

bestimmt. Die Gesamtsumme der Kernbestandteile eines Atomkernes von gerader Ordnungszahl ist dann

$$N_k = \frac{z}{2}\alpha + \left(n - \frac{z}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) + p(H^{+} + e).$$

Eine ungerade Kernladung kann nach diesem Kernmodell nur durch ein freies überschüssiges, aus dem neutralen Kernteil stammendes Elektron — (β) — verursacht werden.

Bei Instabilität eines nach obiger Formel zusammengesetzten Atomkernes kann entweder α- oder β Strahlung emittiert werden. Die α-Strahlung kann aus dem elektrisch geladenen oder aus dem elektrisch neutralen Kernteil stammen. Beginnt der radioaktive

[1]) Lise Meitner, *Z. f. Physik* 4 (1921), 146—156, Nr. 1, sowie *Naturwissenschaften* 9 (1921), 423—427, Nr. 22, und Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, S. 154.

Zerfall mit der Emission von α-Teilchen, so wird, da die Anzahl der $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen weit geringer ist, wahrscheinlich eine Reihe von α-Umwandlungen folgen, bevor der elektrisch neutrale Kernteil instabil wird. Für weitere Einzelheiten müssen wir auf die zitierten Originalarbeiten von Lise Meitner verweisen. Nach diesem Kernmodell sind folgende Zerfallsschematen möglich:

1. „Eine Reihe aufeinander folgender α-Umwandlungen":

$$\alpha - \alpha - \alpha - \alpha.$$

2. „Eine α-Umwandlung der zwei β-Umwandlungen folgen":

$$\alpha' - \beta - \beta$$

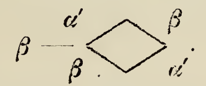
bzw. auch

$$\beta - \alpha' - \beta$$

und

$$\beta - \beta - \alpha'.$$

3. „Eine β-Umwandlung, die zu einer Verzweigung führt, wobei nach zwei Umwandlungsstufen die Zweige sich wieder schließen":



4. „Eine Verzweigung der Form



die durch Spaltung in zwei selbständige Reihen führt").

Was nun die Umwandlungsschematen 2., 3. und 4. betrifft, so ist zu bemerken, daß diesen Schematen die Annahme zugrunde gelegt ist, daß Radioactinium β-Umwandlungsprodukte bildet. Otto Hahn [1]) hat experimentell festgestellt, daß Radium und Radioactinium keine solchen Umwandlungsprodukte erzeugen.

Die für die Aktivität gefundenen Werte waren etwa 10000mal kleiner, als die zu erwartenden. Man müßte danach annehmen — da mit der Emission von β-Strahlen keine Umwandlung des Atoms einzutreten scheint —, daß sie nicht aus dem Kern kommen. Doch ist diese Annahme mit Schwierigkeiten verknüpft, da sie die Frage nach der Energiequelle dieser β-Teilchen nicht zu lösen vermag.

In dem Meitnerschen Kernmodell der Radioelemente ist das

---

[1]) Otto Hahn, *Z. f. Physik* 2 (1921), 60.

experimentelle Ergebnis Otto Hahns schon berücksichtigt. Schreibt man die Formel für die Summe der Kernbausteine an,

$$\underline{N_k^{\mathrm{RdAc}} = 45\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e),}$$

so bemerkt man sofort, daß Radioactinium keine Kern-β-Strahlung emittieren kann, da sein Atomkern kein freies β-Elektron enthält. Nichtsdestoweniger könnte sich aber ein $(\alpha' + 2\,\beta)$-Teilchen aufspalten und so die Emission von β-Teilchen verursachen. Die Wahrscheinlichkeit dieser Aufspaltung ist aber sehr gering, da dieser Fall erst dann leichter eintreten könnte, wenn viel weniger als 45 α-Teilchen im Kern des Radioactiniumatoms vorhanden sind. Um dies einzusehen, ist es nur nötig, die N_k-Formeln oder Radioelemente in genetischer Reihenfolge anzuschreiben.

Uran-Radiumfamilie.

U_I . . . . $N_k = 46\,\alpha + 13\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

UX_1 . . . $N_k = 46\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,\beta + 2\,(H^+ + e)$

UX_2 . . . $N_k = 46\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)$

U_{II} . . . . $N_k = 46\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

Jo . . . . $N_k = 45\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,H^+ + e)$

Ra . . . . $N_k = 44\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaEm . . $N_k = 43\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaA . . . $N_k = 42\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaB . . . $N_k = 41\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaC . . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + (\alpha' + \beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaC′. . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + 2\,(H^+ + e)$

RaC″ . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)$

RaD . . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaE . . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + (\alpha' + \beta) + 2\,(H^+ + e)$

RaF . . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + 2\,(H^+ + e)$

RaG . . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

Actiniumfamilie.

U_{II} . . . . $N_k = 46\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

UY . . . $N_k = 46\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,\beta + 2\,(H^+ + e)$

Pa . . . . $N_k = 46\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)$

Ac . . . . $N_k = 45\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)$

RdAc . . $N_k = 45\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

AcX . . . $N_k = 44\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

AcEm . . $N_k = 43\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

AcA . . . $N_k = 42\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

AcB . . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

AcC . . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + (\alpha' + \beta) + 2\,(H^+ + e)$

AcC′. . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + 2\,(H^+ + e)$

AcC″ . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)$

AcD . . . $N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$

Thoriumfamilie.

Th . . . . $N_k = 45\,\alpha + 13\,(\alpha' + 2\,\beta)$
MsTh$_1$ . . $N_k = 45\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,\beta$
MsTh$_2$ . . $N_k = 45\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\beta) + \beta$
RdTh . . $N_k = 45\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta)$
ThX . . . $N_k = 44\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta)$
ThEm . . $N_k = 43\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta)$
ThA . . . $N_k = 42\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta)$
ThB . . . $N_k = 41\,\alpha + 12\,(\alpha' + 2\,\beta)$
ThC . . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + (\alpha' + \beta)$
ThC′ . . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha'$
ThC″ . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta$
ThD . . . $N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta)$

Da das als α'- bezeichnete α-Teilchen aus dem neutralen Kernteil — wie die Kernformeln von Radium C', Radium F, Actinium C' und Thorium C' zeigen — durch die zuerst erfolgte Emission der beiden β-Teilchen zu einem α-Teilchen mit freier Kernladung wird, kann dieses α'-Teilchen als α-Teilchen bezeichnet werden, da es mit letzterem vollkommen identisch ist. Die Kernformeln für Radium C', Radium F, Actinium C' und Thorium C' sind daher zu schreiben:

RaC′ . . . $N_k = 42\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$
RaF . . . $N_k = 42\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$
AcC′ . . . $N_k = 42\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)$
ThC′ . . $N_k = 42\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta)$

Die Umwandlungsschematen 2., 3., 4. sind also sowohl nach den experimentellen Ergebnissen von Stefan Meyer, als auch nach dem Meitnerschen Kernmodell unwahrscheinlich. Schema 5. ist ebenfalls zu verwerfen, da Actinium kein α-Strahler ist. Vorerst harrt jedoch noch die auffallende Tatsache, daß Radioactinium α-Teilchen verschiedener Reichweite emittiert, der Aufklärung. Die Emission von α-Teilchen der beiden Reichsweiten

R_0^{760} . . . 4,37 cm und 4,0 cm

bzw.

R_{15}^{760} . . . 4,61 cm und 4,22 cm

deutet auf eine Verzweigung der Actiniumfamilie bei Radioactinium hin. Da aber die Existenz von neuen Isotopen zu den Zerfallsprodukten der Actiniumfamilie nicht nachgewiesen werden konnte, können diese Isotopen nur dann der Auffindung entgangen sein, wenn das Verzweigungsverhältnis sehr klein ist. Der von A. Smekal berechnete Wert dieses Abzweigverhältnisses ist daher jedenfalls unrichtig, da der Wert von 1,7 % viel zu hoch ist. Wir haben

schon an anderer Stelle[1]) nachgewiesen, daß die Methode, die Smekal zur Berechnung von Verzweigungsverhältnissen anwendet, ganz ungeeignet ist.

Das Umwandlungsschema 1. ist ebenfalls nach dem Meitnerschen Kernmodell abzulehnen. Um den Zerfallsgang zu erklären, müßte man annehmen, daß ein $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen aufbricht.

Die Kernformeln für Schema 1. wären:

$$
\begin{array}{ll}
\mathrm{RdAc_I} \ldots & N_k = 45\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e) \\
\alpha' \,| & \\
\mathrm{MsAc_1} \ldots & N_k = 45\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,\beta + 2\,(H^+ + e) \\
\beta \,| & \\
\mathrm{MsAc_2} \ldots & N_k = 45\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e) \\
\beta \,| & \\
\mathrm{RdAc_{II}} \;. & N_k = 45\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e) \\
\alpha \,| & \\
\mathrm{AcX} \ldots & N_k = 44\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)
\end{array}
$$

Die Existenz der beiden β-Strahler Mesoactinium 1 und Mesoactinium 2 könnte wohl nicht verborgen geblieben sein, da eine „strahlenlose" β-Umwandlung bei beiden Radioelementen nicht stattfinden kann. Schema 1. ist auch deshalb unwahrscheinlich, da für das Endprodukt der Actiniumfamilie nur das Atomgewicht 202 möglich wäre, was für Actinium D nach den experimentellen Untersuchungen über die Bleiisotopen ausgeschlossen ist.

Wir halten zwecks Erklärung der dualen α-Emission von Radioactinium folgendes Umwandlungsschema für möglich ($\mathrm{AcEm_I}$ ist die bisher bekannte Actiniumemanation):

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathrm{RaD — RaE — RaF} \searrow \\
\mathrm{RdAc} \begin{cases} \xrightarrow{\alpha'} \mathrm{AcY_1} \xrightarrow{\beta} \mathrm{AcY_2} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcC\ddot{a}} \xrightarrow{\beta} \mathrm{AcZ} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcEm_{II}} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcC'} \xrightarrow{\alpha} {}^{206}\mathrm{Pb} \quad (\mathrm{RaG,\ AcD}) \\ \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcX} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcEm_I} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcA} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{AcB} \xrightarrow{\beta} \mathrm{AcC} \xrightarrow{\beta ?} \mathrm{AcC'}; \;\; \mathrm{AcC} \xrightarrow{\alpha'} \mathrm{AcC''} \xrightarrow{\beta} {}^{206}\mathrm{Pb} \end{cases}
\end{array}
$$

Wir haben oben bemerkt, daß die Wahrscheinlichkeit der Aufspaltung eines $(\alpha' + \beta)$-Teilchens im Radioactiniumkern sehr gering ist; denn tatsächlich läßt sich diese Möglichkeit nicht völlig ausschließen. Das Verzweigungsverhältnis der beiden Zweigreihen kann daher auch nur sehr klein sein, d. h. höchstens wenige Promille betragen. Damit steht natürlich die Folgerung in Einklang, daß die neuen Isotopen der Actiniumzerfallsprodukte nur schwer nachweisbar sein werden. Es ist deshalb leicht möglich, daß sie sich der Auffindung bei den Versuchen von Stefan Meyer entzogen haben.

Bezüglich der in unserem Umwandlungsschema durchgeführten Vereinigung der Radium- und Actiniumfamilie in dem gemein-

---

[1]) M. C. Neuburger, *Z. phys. Chem.* **99** (1921), 168—171; Nr. 3/4.

schaftlichen Endprodukt Blei vom Atomgewicht 206 verweisen wir auf unsere Arbeit[1]) „Die Isotopie der Radioelemente und das MEITNERsche Kernmodell“.

Die Kernformeln der neuen Isotopen sind:

$$
\begin{array}{ll}
\text{RdAc} \;.\;. & N_k = 45\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e) \\
\alpha' \downarrow & \\
\text{AcY}_1 \;.\;. & N_k = 45\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,\beta + 2\,(H^+ + e) \\
\beta \downarrow & \\
\text{AcY}_2 \;.\;. & N_k = 45\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e) \\
\alpha \downarrow & \\
\text{AcCä} \;.\;. & N_k = 44\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e) \\
\beta \downarrow & \\
\text{AcZ} \;.\;.\;. & N_k = 44\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e) \\
\alpha \downarrow & \\
\text{AcEm}_{II} \;. & N_k = 43\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e) \\
\alpha \downarrow & \\
\text{AcC}' \;.\;.\;. & N_k = 42\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)
\end{array}
$$

Das Actinium C' dieser Kernformeln muß mindestens ein Isotop dritter Ordnung[1]) des bekannten Actinium C' sein, oder auch ein Isotop vierter Ordnung dieses Radioelements. Es könnte jedoch auch mit dem bisher bekannten Actinium C' vollkommen identisch sein. Die letztere Annahme ist in unserem Umwandlungsschema zum Ausdruck gebracht worden.

Das Actinocäsium (AcCä) wäre das bisher vergeblich gesuchte radioaktive Alkalimetall der Ordnungszahl 87.

In unserem Umwandlungsschema, sowie in dem experimentell sichergestellten Zerfallsschema der Actiniumfamilie von Uran II bis Radioactinium ist der Zerfallsgang folgender

$$\alpha' - \beta - \alpha - \beta. \tag{I}$$

Diesen Zerfallsgang bezeichnet LISE MEITNER als Ausnahme, da die in ihrer Arbeit gegebenen Zerfallsschematen bei Aufspaltung eines $(\alpha' + 2\,\beta)$-Teilchens

$$
\begin{array}{c}
\alpha' - \beta - \beta \\
\beta - \alpha' - \beta \\
\beta - \beta - \alpha'
\end{array}
$$

eine dazwischen eintretende α-Strahlung nicht berücksichtigen. Im Gegensatz zur Auffassung von LISE MEITNER möchten wir hervorheben, daß unseres Erachtens Zerfallsgang (I) keine Abweichung darstellt, da diese Umwandlungsfolge in dem Aufbau der Atomkerne der betreffenden Radioelemente insofern begründet ist, als die Zerfallswahrscheinlichkeit in der Richtung zum Uran Y bei Uran II viel kleiner ist als zur Radiumfamilie, d. h. es besteht eine viel

---

[1]) M. C. NEUBURGER, *Z. phys. Chem.* 99 (1921), 161—167; Nr. 3/4.

geringere Wahrscheinlichkeit für das Aufbrechen eines $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens als für die Emission eines α-Teilchens. Es überwiegt also die Instabilität des elektrisch geladenen Kernteils die des elektrisch neutralen Kernteils und es ist daher erklärlich, daß die durch Aufspaltung eines $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens noch gesteigerte Instabilität des elektrisch geladenen Kernteils die Emission von α-Teilchen bedingt, obwohl noch ein freies Elektron im Kern vorhanden ist.

Das hier gegebene Umwandlungsschema wird durch die experimentellen Ergebnisse über die α-Strahlung von Radioactinium gestützt. Die neuen Isotopen der Actiniumzerfallsprodukte sind vorerst noch hypothetisch. Ihre Existenz wird nur durch besondere Experimentalversuche festgestellt werden können.

Während die Umwandlungsschematen 1., 2. und 3. für das Atomgewicht des Endproduktes der Actiniumfamilie einen um vier Einheiten niedrigeren Wert (202 statt 206) verlangen, hat unser neues Zerfallsschema den Vorteil, daß das Atomgewicht des Endproduktes ungeändert bleibt.

Kristiania, *den 7. August 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1921.

Die Nullpunktsdichte des Caesiums.

Von W. Herz.

Auf Grund der Lorenz'schen Gleichungen[1]) habe ich vor Kurzem[2]) die Nullpunktsdichten und Nullpunktsatomvolume einer größeren Zahl von Elementen angegeben. Die Nullpunktsdichte d_0 des Caesiums berechnete ich nach der Formel

$$d_0 = d\left(0{,}77 + 0{,}64\frac{T}{T_s}\right),$$

wobei d die Dichte der Flüssigkeit bei der absolut gezählten Temperatur T und T_s den Siedepunkt bedeuten. Für das flüssige Caesium finden sich die Dichteangaben bei 27° (300° abs.) 1,836 und bei 40° (313° abs.) 1,827, während der Siedepunkt 670° (943° abs.) beträgt. Aus diesen Daten ergibt sich d_0 zu 1,787 und 1,795, im Mittel 1,791. Diese Zahl ist aber, wie ich leider übersehen hatte, unmöglich, denn dann wäre die Dichte beim Nullpunkte geringer als bei höheren Temperaturen. Im Falle des Caesiums ist also die angeführte Gleichung nicht anwendbar, und daher ist auch das von mir damals mitgeteilte Nullpunktsatomvolum des Caesiums (74,15) falsch. Einen anscheinend besseren und mit den anderen Alkalimetallen harmonierenden Wert erhält man, wenn man, da der Schmelzpunkt des Caesiums 26,5° ist, die erwähnte Dichte bei 27° als die Schmelzpunktsdichte (d_e) betrachtet und d_0 nach der Beziehung $d_0 : d_e = 1{,}21$ berechnet. So wird d_0 für Caesium 2,222 und das Nullpunktsatomvolum 59,77. In einer mit Herrn Lorenz gemeinschaftlich veröffentlichten Arbeit[3]) über den Vergleich der Nullpunktsmolvolume einiger Salze mit der Summe der Nullpunktsatomvolume der freien Elemente ist der ältere unrichtige Wert des Caesiums benutzt worden. Wird statt dessen die jetzt angegebene richtigere Zahl genommen, so sind die Vergleichsgrößen für die Nullpunkts-

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 240.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **105** (1919), 171.

[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 267.

molvolume MV_0 und die Summe der entsprechenden Atomvolume ΣAV_0 bei den Caesiumverbindungen:

	MV_0	ΣAV_0	Kontraktion
Caesiumfluorid	34,48	72,19	37,71 = 52,2 %
Caesiumchlorid. . . .	49,81	75,94	26,13 = 34,4 %
Caesiumjodid	67,08	84,06	16,98 = 20,2 %
Caesiumnitrat	57,30	102,69	45,39 = 44,2 %
Caesiumsulfat	97,99	174,97	76,98 = 44,0 %

An den Schlüssen aus den Vergleichsergebnissen der letzt zitierten Abhandlung ändert sich nichts; nur das Nitrat zeigt eine etwas zu geringe Kontraktion.

Breslau, *Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.*
27. Oktober 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1921.

Über Manganiacetate und -benzoate.

Von R. F. Weinland und Georg Fischer.

Bekanntlich bilden das dreiwertige Eisen und Chrom mit organischen Säuren eigentümlich gebaute, mehrkernige Kationen, wie sie z. B. in folgenden Salzen enthalten sind:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] NO_3 + 4H_2O;\ \tfrac{1}{2}PtCl_6 + 5H_2O\,^{1)};$$

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(H_2O)_2\end{matrix}\right] \begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix};\quad \left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\\H_2O\end{matrix}\right] CrO_4 + 6H_2O.\,^{2)}$$

Ersetzt man in diesen Salzen die im Anion befindlichen Säurereste durch Essigsäurereste, so hat man die gewöhnlichen Ferri- und Chromiacetate.

Derartige Kationen gibt es auch mit Ammoniak und Pyridin, wobei aber die des Eisens vierkernig sind:

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(C_5H_5N)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right] J\,^{3)};\quad \left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(C_5H_5N)_3\\O\end{matrix}\right] Cl_4.\,^{4)}$$

Da das Mangan im periodischen System zwischen dem Chrom und dem Eisen steht, war es möglich, daß es in der entsprechenden Oxydationsstufe zur Bildung ähnlicher Kationen befähigt ist.

Dies war in der Tat der Fall, indessen besteht nur eine teilweise Analogie, wie sich bei einer Untersuchung der Acetate und Benzoate zeigte. Zwar besitzen die pyridinhaltigen Manganiacetatokationen 4 Metallatome wie die des Eisens; aber die pyridinfreien Komplexe enthalten der Mehrzahl nach ebenfalls 4 Atome Mangan im Gegensatz zu denjenigen des Eisens und des Chroms, in denen durchweg nur 3 Metallatome vorhanden sind. Außerdem besteht in präparativer Hinsicht keine Analogie, insofern die Neigung

---

[1] *Ber. D. Chem. Ges.* 42 (1909), 3881.

[2] Ebenda 41 (1908), 3236; 42 (1909), 2997.

[3] *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 167.

[4] Ebenda 80 (1913), 402.

der Manganiacetate zur Hydrolyse es erfordert, durchweg in nicht wäßriger Lösung zu arbeiten.

A. Manganiacetate.

Wie die Ferriacetate sich als Acetate der Hexaacetato-triferribase erwiesen (s. o. S. 161), so konnte das von O. T. Christensen[1]) dargestellte rötliche[2]) Manganiacetat,

$$Mn^{III}(CH_3COO)_3 + 2H_2O,$$

das Acetat eines Trimangani-hexa-acetato-kations sein:

$$\left[Mn_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ 2H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 + 4H_2O.$$

Um dies festzustellen, mußten die in dieser Formel ins Anion geschriebenen Essigsäurereste gemäß den Erfahrungen an den Ferri- und Chromiacetaten teils durch Reste anorganischer Säuren ersetzt, teils durch Hydrolyse abgespalten werden können. Da das Manganiacetat von Wasser sofort unter Abscheidung von Manganihydroxyd zersetzt wird, mußte, wie schon erwähnt, in nicht wäßriger Lösung gearbeitet werden. Hierbei hat sich am besten absoluter Äthylalkohol bewährt. In diesem löst sich das Manganiacetat mit dunkelbrauner Farbe. Fügt man zu dieser Lösung Lithiumperchlorat bzw. Lithiumnitrat (s. die Einzelheiten im Versuchsteil), so erhält man sehr gut kristallisierte umbrabraune Körper, welche in der Tat essigsäureärmer sind, als das Manganiacetat und außerdem die betreffende fremde Säure enthalten. Da aber die Zusammensetzung dieser Salze ziemlich verwickelt ist, werden wir sie erst später besprechen und vorerst einmal die einfacher zusammengesetzten abhandeln, die man unter Zusatz von Pyridin bekommt. Es sind die folgenden (4 Perchlorate und 4 Nitrate):

Nr.	Formel	Farbe
1.	$Mn_4(CH_3COO)_9(OH)_2(ClO_4)\ pyr_{4,5}$	umbrabraun
2.	$Mn_4(CH_3COO)_8(OH)_3(ClO_4)\ pyr_{4,5}$ wasserfrei, bzw. $+ 2H_2O$	
3.	$Mn_4(CH_3COO)_7(OH)_4(ClO_4)\ pyr_4 + 2H_2O$ [3])	
4.	$Mn_4(CH_3COO)_{7,5}(OH)_3(ClO_4)_{1,5}\ pyr_4$	
5.	$Mn_4(CH_3COO)_{10}(NO_3)_2\ pyr_4$	hell-umbrabraun
6.	$Mn_4(CH_3COO)_{9,5}(OH)(NO_3)_{1,5}\ pyr_4$	
7.	$Mn_{12}(CH_3COO)_{28}(OH)_4(NO_3)_4\ pyr_{12}$	
8.	$Mn_4(CH_3COO)_{8,5}(OH)_2(NO_3)_{1,5}\ pyr_4$	

[1]) *Journ. prakt. Chem.* (II) 28 (1883), 1; *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 323.

[2]) Die Farbe gleicht derjenigen von hellem Ocker.

[3]) Dieses Salz wurde nicht aus Manganiacetat, sondern aus dem weiter unten beschriebenen Manganipyridinacetat Nr. 9 erhalten.

Zur Darstellung von pyridinhaltigen Perchloraten und Nitraten muß man aber nicht notwendig vom Manganiacetat ausgehen. Man kann noch auf drei anderen Wegen zu solchen gelangen, siehe im Versuchsteil S. 175.

Sämtliche Salze sind sehr gut, wenn auch klein kristallisiert. Sie zeigen alle prismatische Ausbildung.

Wie aus den angeführten Bruttoformeln ersichtlich ist, kommen glatte Verhältnisse zwischen den Bestandteilen heraus bei 4 Atomen Mangan im Molekül, bzw. bei Nr. 7, einem Multiplum von 4.

Hieraus geht im Verein mit der Tatsache, daß die pyridinhaltigen Ferriacetato-kationen auch 4 Atome Eisen enthalten (s. o. S. 161) hervor, daß diesen Verbindungen das den Tetraferri-kationen analoge Tetramangani-kation zugrunde liegt.

Es fragt sich sodann, wie viele der Essigsäurereste zum Kation zu rechnen[1]) und wie viele indirekt als Anionen gebunden sind. Bei den Tetraferri-pyridin-kationen waren es 6, die zum Kern gehörten. Keine der angeführten Manganverbindungen enthält nur 6 Essigsäurereste. Die geringste Zahl, nämlich 7, trifft man beim Perchlorat Nr. 3. Hieraus ergibt sich, daß nicht mehr als 7 Essigsäurereste im Kation sich befinden, es können aber auch weniger sein. Daß es 6 sind, muß daraus geschlossen werden, daß das pyridinfreie Perchlorat Nr. 12 und das Nitrat Nr. 13 (S. 165) nur mit einem Kation von 6 Essigsäureresten formuliert werden können und sodann daraus, daß das Tetraferri-pyridin-kation auch nur 6 Essigsäurereste enthält.

Daß sämtliche Pyridinmoleküle dem Kation angehören, kann nicht zweifelhaft sein. Dasselbe gilt von den Hydroxylgruppen. Bezüglich des Pyridingehaltes ist bemerkenswert, daß mit Ausnahme von einem Salz (Nr. 1) alle ebenso viele Moleküle Pyridin als Atome Mangan enthalten.

Hiernach kommen den Salzen folgende Konstitutionsformeln zu:

1. $\left[Mn_4 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_2 \\ pyr_{4,5} \end{matrix} \right] \begin{matrix} (CH_3COO)_3 \\ ClO_4 \end{matrix}$; 2. $\left[Mn_4 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_3 \\ pyr_4 \end{matrix} \right] \begin{matrix} (CH_3COO)_2 \\ ClO_4 \end{matrix}$;

bzw. 2a mit $2 H_2O$;

---

[1]) Über die Anzahl der Essigsäurereste, die bei dieser Klasse von Verbindungen überhaupt zum Kation gehören, siehe auch eine Arbeit von H. Reihlen, worin diese Frage auf Grund von räumlichen Vorstellungen behandelt wird [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920), 65].

$$3.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_4\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ClO_4\end{matrix}+2H_2O;$$

$$4.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_3\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_{1,5}\\(ClO_4)_{1,5}\end{matrix};\quad 5.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\(NO_3)_2\end{matrix};$$

$$6.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_{3,5}\\(NO_3)_{1,5}\end{matrix};$$

$$7.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\(NO_3)_2\end{matrix}+2\left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\NO_3\end{matrix};$$

$$8.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\pyr_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_{2,5}\\(NO_3)_{1,5}\end{matrix}.$$

Außer diesen Salzen mit fremder Säure im Anion haben wir noch drei, lediglich Essigsäure enthaltende, sehr gut kristallisierte Mangani-pryridin-acetate darstellen können.[1]) Da zwei von diesen mehr als 6 Essigsäurereste enthalten, da die Salze ferner, wie die obigen, tief umbrabraun sind, und da außerdem die stöchiometrischen Verhältnisse wiederum bei 4 Manganatomen glatt werden, ist wohl kein Zweifel, daß auch diesen das Tetramangani-hexaacetatokation zugrunde liegt. Wir formulieren sie daher sogleich mit diesem:

$$9.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\O_2\\pyr_5\end{matrix}\right](CH_3COO)_2;\quad 10.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_4\\pyr_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2.$$

Nr. 10 enthält wiederum ebenso viele Moleküle Pyridin wie Mangan; Nr. 9 dagegen auf 4 Manganatome 5 Pyridinmoleküle. Diese Verbindung erhält man aber auch aus einer Lösung von Manganiacetat in reinem Pyridin. Es ist noch zu bemerken, daß diese beiden Verbindungen im Gegensatz zu allen vorhergehenden oktaedrischen Habitus zeigen und größere Kristalle bilden.

Das dritte dieser Pyridin-manganiacetate ist sowohl an Pyridin als an Essigsäure arm. Es zeigt die stöchiometrische Formel:

$$11.\ Mn_8(CH_3COO)_{11}(OH)_{13}pyr_1.$$

Daß auch dieses Salz einen Komplex mit 4 Manganatomen enthält, kann angenommen werden, aber die Frage, ob hier ein sehr essigsäurearmes Kation vorliegt, oder ob es sich nicht vielmehr um

[1]) Eines von diesen hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Herz schon früher beobachtet.

einen Nichtelektrolyten handelt, kann nicht beantwortet werden. Im letzteren Falle würde es sich um eine Doppelverbindung von einem pyridinhaltigen mit einem pyridinfreien Molekül handeln:

$$11.\quad \left[Mn_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ (OH)_6 \\ pyr\end{matrix}\right] + \left[Mn_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_5 \\ (OH)_7\end{matrix}\right].$$

Außer seiner eigentümlichen Zusammensetzung zeigt dieser Körper noch eine große, auffallende Spaltbarkeit. Die säulenförmigen Kristalle mit quadratischem Querschnitt zerfallen senkrecht zur Längsachse in viele parallele Blättchen, wobei man unter dem Mikroskope in manchen Fällen eine Längsachse zu sehen scheint.

Die angeführten Salze Nr. 1—11 (mit Pyridin-mangani-acetatokationen) zeigen folgende Eigenschaften: Sie riechen fortgesetzt schwach nach Pyridin. In trockenem Zustande und in verschlossenem Gefäß sind sie ganz beständig, dagegen erleiden sie an der Luft langsam Zersetzung, indem der Wasserdampf derselben Hydrolyse bewirkt. Sämtliche Perchlorate verpuffen beim Erhitzen (Erkennung eines Perchlorats). In Wasser lösen sich die Salze mit brauner Farbe, aber bald, besonders beim Erwärmen, tritt Trübung ein unter Abscheidung von Manganihydroxyd. Organische Lösungsmittel für die Salze sind Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, nicht dagegen Chloroform und Benzol. Alkalihydroxyd, Ammoniak und Alkalicarbonate zersetzen die Salze sogleich unter Abscheidung von Manganihydroxyd. Desgleichen wirken sämtliche starken Säuren, aber auch schwächere wie Phosphorsäure und Ameisensäure, sogleich zersetzend.

Wir wenden uns nunmehr den pyridinfreien, gleichfalls dunkelbraunen Verbindungen zu. Aus Lösungen von Manganiacetat und Lithiumperchlorat oder Lithiumnitrat in absolutem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt war, wurden durch längeres Kochen folgende Verbindungen erhalten:

$$\left.\begin{matrix}12.\ Mn_{12}(CH_3COO)_{19}(OH)_{15}(ClO_4)_2 + 6H_2O, \\ 13.\ Mn_{16}(CH_3COO)_{27}(OH)_{12}O_4(NO_3).\end{matrix}\right\}\text{tiefdunkelbraun}$$

Beim Perchlorat zeigen die stöchiometrischen Verhältnisse, daß wiederum Tetramangani-kationen vorliegen und 6 Essigsäurereste zum Kation gehören. Es erscheint als eine Verbindung von 1 Molekül des Acetates mit 2 Molekülen des Perchlorates:

$$12.\quad \left[Mn_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ (OH)_5\end{matrix}\right] CH_3COO + 2\left[Mn_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ (OH)_5\end{matrix}\right] ClO_4 + 6H_2O.$$

Das Nitrat endlich ist eine Verbindung von 1 Molekül des Nitrats mit 3 Molekülen des Acetats:

$$13.\quad \left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_3\\O\end{matrix}\right]NO_3 + 3\left[Mn_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_3\\O\end{matrix}\right]CH_3COO.$$

Diese pyridinfreien Verbindungen gleichen im allgemeinen völlig den pyridinhaltigen (s. o.). Nur in der Alkohollöslichkeit besteht ein großer Unterschied; während die pyridinhaltigen sich leicht lösen, sind die pyridinfreien Perchlorate und Nitrate darin sehr schwer löslich.

Daß in den bisher aufgeführten Verbindungen ein Tetramanganikomplex enthalten ist, kann als bewiesen angesehen werden; dagegen konnte die Frage, ob das im Gegensatz zu den obigen braunen Verbindungen rötliche Manganiacetat (S. 162),

$$14.\quad Mn(CH_3COO)_3 + 2H_2O,$$

gleichfalls das Tetramangani-kation oder analog dem Eisen und Chrom ein Trimangani-kation enthält, nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zugunsten der letzteren Auffassung beantwortet werden. Im ersteren Falle wäre es das Hexa-acetat der Tetramanganibase, im letzteren Falle das Triacetat der Trimanganibase,

$$\left[Mn_4(CH_3COO)_6\right](CH_3COO)_6 + 8H_2O;$$
$$A$$

$$\left[Mn_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(H_2O)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 + 4H_2O.$$
$$B$$

Daraus, daß aus diesem Manganiacetat ein Perchlorat und ein Nitrat dargestellt werden können, welche zweifellos das Tetramanganikation enthalten, könnte man schließen, daß auch dem Acetat selbst dieses Kation zugrunde liegt. Dieser Annahme steht aber die ganz verschiedene Farbe entgegen, es wäre sehr eigentümlich, wenn lediglich durch den Ersatz von wenigen Essigsäureresten im Anion durch Überchlorsäure (Salpetersäure) eine solche Farbenänderung zustande käme. Daher ist es doch wohl wahrscheinlich, daß es sich um ein Trimangani-kation handelt. Hierfür spricht einmal die rötliche Farbe, welche auch den Ferriacetaten zukommt. Diese enthalten aber zweifellos ein Triferri-kation.

Während sodann das Triferri- und Trichromihexaacetato-kation mit Vorliebe basische Salze bilden, d. h. solche mit 1 bzw. 2 Essigsäureresten im Anion:

$$\left[Fe_3(Cr_3)\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO, \quad \text{bzw.} \quad \left[Fe_3(Cr)_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\\H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2,$$

und es beim Eisen überhaupt nicht und beim Chrom nur unter Anwendung ganz wasserfreier Essigsäure möglich war, das tertiäre Salz darzustellen, ist beim dreiwertigen Mangan dieses tertiäre Salz dasjenige, das man in erster Linie bekommt, da man mit überaus großen Überschüssen von Eisessig bei seiner Darstellung arbeiten muß. Ist weniger Eisessig vorhanden, so bekommt man in der Regel nicht etwa sekundäres oder primäres Salz, sondern die Hydrolyse schreitet fort bis zur Abscheidung von Manganihydroxyd. Indessen erhielten wir doch aus Mutterlaugen des oben angeführten Perchlorats Nr. 12 ein derartiges, etwas basisches Manganiacetat mit dem Verhältnis 3 Mangan : 8,5 Essigsäure. Dies entspricht einer Doppelverbindung von 1 Molekül Bi- mit 1 Molekül Triacetat:

$$15.\ \left[Mn_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + \left[Mn_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ \\2\,H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 + 6H_2O.$$

Dieses schwach basische Manganiacetat ist nicht braun wie die Salze mit 4 Manganatomen, sondern rötlich, allerdings etwas dunkler, als das tertiäre Manganiacetat.

Hiernach ist es wahrscheinlich, daß das rötliche Manganiacetat wie das rote Ferriacetat konstituiert ist, d. h., daß ihm das Hexaacetato-trimangani-kation zugrunde liegt (Formel B S. 166).

B. Manganibenzoate.

Die Ferribenzoate, welche sämtlich in Wasser schwer löslich sind, enthalten nach den Untersuchungen von WEINLAND und HERZ[1]) — analog den Ferriacetaten — das Triferri-hexabenzoatokation; z. B. ist das aus Eisenchloridlösung durch Natriumbenzoat gefällte fleischrote Ferribenzoat das Monobenzoat dieses Kations:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right](C_6H_5COO).$$

Nach den Erfahrungen bei den Manganiacetaten konnten die Manganibenzoate sich von einem Tetra- oder einem Trimanganikation ableiten.

Manganibenzoate sind bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben. Man erhält ein solches Manganibenzoat durch Oxydation

---

[1]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45 (1912), 2662.

von Manganobenzoat mit Kaliumpermanganat (s. die Einzelheiten im Versuchsteil). Die frisch aus der Mutterlauge herausgenommenen Kristalle bilden glänzende, dunkelweinrote, parallel aggregierte, verschieden große, gerade abgeschnittene Säulen. Die Verbindung enthält auf 1 Atom Mangan 2 Benzoesäurereste und außerdem Alkohol, welcher leicht sich verflüchtigt, wobei die Kristalle zu einem hellroten Pulver zerfallen. Die stöchiometrische Formel ist:

$$3\,Mn^{III}(C_6H_5COO)_2(OH) + C_2H_5OH\,.$$

Um festzustellen, welcher Komplex diesem Benzoat zugrunde liegt, versuchten wir wie oben bei den Manganiacetaten mittels Lithiumperchlorat oder Lithiumnitrat das betreffende Salz des etwa in jenem Manganibenzoat enthaltenen Kations darzustellen. Dies gelang aber nicht. Man ist daher auf Vermutungen über die Konstitution dieses Benzoates angewiesen. Die rote Farbe spricht dafür, daß ein Trimanganikomplex vorliegt (s. oben S. 166 ff.), aber da im ganzen nur 6 Benzoesäurereste vorhanden sind, kann es sich nicht um das Hexabenzoato-kation handeln; die Verbindung müßte die freie Base vorstellen. Aber eine solche freie Base wurde bis jetzt weder beim Eisen noch beim Chrom beobachtet. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß es sich um einen Nichtelektrolyten handelt und wir formulieren vorläufig einmal die Verbindung folgendermaßen:

$$16.\quad \left[Mn_3 \begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)_3\\C_2H_5OH\end{matrix}\right].$$

Dagegen gelang es, mittels Pyridin Salze darzustellen, welche das dem Tetramangani-hexaacetato-kation analoge Benzoato-kation enthalten. Wir erhielten zwei derartige Verbindungen je nach der Menge des zugesetzten Pyridins.

Bei wenig Pyridin:

$$17.\quad Mn_4(C_6H_5COO)_7(OH)_5\,pyr_2.$$

Bei mehr Pyridin:

$$18.\quad Mn_4(C_6H_5COO)_8(OH)_4\,pyr_4\,.$$

Die erstere Verbindung bildet dunkelrotbraune Kristalle und zwar teils Platten von rhombischem Umriß, teils taflige Kristalle mit einspringenden Winkeln (Zwillinge), teils schwalbenschwanzartige Formen. Die zweite, pyridinreichere Verbindung ist dunkelschwarzgrau und erinnert etwas an den pyridinreichen, schwarzbraunen Manganiacetatokörper Nr. 9 (S. 164). Sie bildet sehr gestreckte Rhomboide, die sich häufig zu Durchkreuzungszwillingen vereinigen.

Was die Konstitution dieser beiden Verbindungen betrifft, so geht bei der ersteren pyridinärmeren schon aus der stöchiometrischen Zusammensetzung hervor, daß sie ein Tetramanganikation enthält; und aus der Analogie mit den pyridinhaltigen Mangani- und Ferriacetaten wird man wohl schließen dürfen, daß von den 7 Benzoesäureresten 6 sich im Kation befinden, während der 7. zum Anion gehört:

$$17.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)_5\\pyr_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO;\quad 18.\ \left[Mn_4\begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)_4\\pyr_4\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2.$$

Dann muß aber auch die andere Verbindung das Tetramanganikation enthalten und nach 18. formuliert werden.

Der Versuch, die im Anion befindlichen Benzoesäurereste durch Überchlorsäure- oder Salpetersäurereste zu ersetzen (durch Erhitzen der Salze in alkoholischer Lösung mit den betreffenden Lithiumsalzen) schlug fehl. Es scheiden sich immer wieder die ursprünglichen Körper aus. Sie sind unter diesen Umständen die am schwersten löslichen Verbindungen.

Aus der im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchung über die Manganiacetate und die Manganibenzoate geht hervor, daß das dreiwertige Mangan dem dreiwertigen Chrom und Eisen in der Fähigkeit, komplexe mehrkernige Kationen zu bilden, gleicht, daß aber das Mangan insofern sich von beiden unterscheidet, daß es sich bei ihm vorwiegend um Tetramangani-komplexe handelt.

Versuchsteil.

A. Manganiacetate.

Das vorwiegend als Ausgangsmaterial benützte rötliche Manganiacetat

$$Mn(CH_3COO)_3 + 2H_2O$$

wurde nach dem Verfahren von O. T. Christensen[1]) durch Erhitzen von Manganoacetat und Kaliumpermanganat in viel Eisessig dargestellt.

Wenn man eine Lösung von diesem Manganiacetat in Alkohol braucht, ist zu beachten, daß derselbe im käuflichen Sinne absolut sein muß, und ferner, daß für 2,7 g Manganiacetat ($^1/_{100}$ Mol) mindestens 15 ccm Alkohol genommen werden müssen, sowie endlich daß, sobald das gesamte Manganiacetat unter Erwärmen gelöst ist,

[1]) *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 322.

die Lösung sofort und noch heiß verwendet werden muß, da sich bei längerem Kochen und beim Erkalten Manganihydroxyd abscheidet.

1.[1]) $Mn_4(CH_3COO)_9(OH)_2(ClO_4)pyr_{4,5}$ (1239,7).

(Vgl. S. 162 und 163).

Man löst 2,7 g Manganiacetat ($^1/_{100}$ Mol) heiß in 8 g Pyridin[2]) und gibt hierzu eine heiße Lösung von 1,6 g Lithiumperchlorat ($^1/_{100}$ Mol) in 6 g Eisessig. Die Ausscheidung des Körpers beginnt sofort. Man saugt ihn noch warm ab und wäscht ihn mit wenig Eisessig und dann mit wenig Pyridin. Man trocknet das Salz in einem mit Schwefelsäure und gebranntem Kalk beschickten Exsikkator. Ausbeute 1,5 g.

Sehr lange, schmale, rechtwinklig abgeschnittene, umbrabraune Tafeln. Verhalten an der Luft, Löslichkeitsverhältnisse usw. s. oben S. 165. Das Salz riecht andauernd schwach nach Pyridin und verpufft beim Erhitzen wie alle diese Perchlorate.

Analysen.

Das Mangan wurde in den Salzen teils als Mn_3O_4, teils als $Mn_2P_2O_7$ bestimmt. Im ersteren Falle wurden die Salze zunächst vorsichtig im Platintiegel erhitzt und dann stark geglüht. Um das Mangan als Pyrophosphat zu bestimmen, löst man die Salze in Salzsäure unter Zusatz von wenig schwefliger Säure (zur Reduktion) und fällt in bekannter Weise.

Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurden die Salze mit wasserfreier Soda im Platintiegel ganz schwach geglüht. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt und im Filtrat vom Mangandioxd in bekannter Weise das Chlor bestimmt.

Das Pyridin wurde aus alkalischer Lösung in Wasser destilliert und mit Methylorange unter Benützung einer Vergleichslösung[3]) titriert.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde eine Verbrennung ausgeführt. Hierbei erhält man den Kohlenstoff der Essigsäure und des Pyridins. Der dem letzteren zukommende Kohlenstoff ließ sich aus der Pyridinbestimmung berechnen.

Die Oxydationsstufe des Mangans wurde jodometrisch ermittelt.

a) 0,5799 g Sbst.: 0,2671 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,6103 g Sbst.: 0,2809 g $Mn_2P_2O_7$.
0,4988 g „ 17,53 ccm n/10 HCl.
0,1474 g „ 0,2086 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
b) 0,7895 g „ 0,3580 g $Mn_2P_2O_7$. — 1,1406 g Sbst.: 40,47 ccm n/10 HCl.
0,0944 g „ 0,1346 g CO_2 und 0,0407 g H_2O.

---

[1]) Die Nummern der Verbindungen sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

[2]) Man braucht so viel Pyridin, um die Ausscheidung des in Eisessig schwer löslichen, in Pyridin aber leicht löslichen Pyridinperchlorats zu verhindern.

[3]) Weinland und Beck, *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 428.

c) 0,4787 g Sbst.: 0,2167 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,3516 g Sbst.: 0,0404 g AgCl.
0,3836 g „ 13,74 ccm n/10 HCl. — 0,9285 g „ 29,40 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

Ber.	Mn 17,72	Pyridin 28,66	C 39,20	H 4,19	CH_3COO 42,84	ClO_4 8,02.
Gef. a)	Mn 17,88	Pyridin 27,8	C 38,60	H 4,3	CH_3COO 42,6	ClO_4 —
	Mn 17,81					
b)	Mn 17,54	Pyridin 28,0	C 38,88	H 4,8	CH_3COO 42,8	
c)	Mn 17,51	Pyridin 28,3				ClO_4 7,97.

Ber.: O[1]) 2,58.
Gef.: c) O 2,53.

2. $Mn_4(CH_3COO)_8(OH)_3(ClO_4)pyr_4$ (1158,6).
(Vgl. oben S. 162, 163 u. 165).

Aus einer Lösung des Körpers Nr. 1 in absolutem Alkohol erhält man diesen nicht zurück, vielmehr werden hierbei Pyridin und Essigsäure abgespalten. Man erhält aus einer Lösung von 3,5 g des Salzes Nr. 1 in der eben hinreichenden Menge heißen absoluten Alkohols (etwa 15 ccm) annähernd 2 g des neuen Salzes Nr. 2. Vor der Auskristallisation filtriert man möglichst heiß. Man wäscht das Salz mit wenig absolutem Alkohol auf der Nutsche und trocknet es über Schwefelsäure.

Schön ausgebildete, gerade abgeschnittene, sehr schmale, lange, braune Täfelchen.

Analysen.

a) 0,3141 g Sbst.: 0,1550 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,4651 g Sbst.: 14,12 ccm n/10 HCl.
0,1240 g „ 0,1699 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
b) 0,4053 g „ 0,1975 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,2783 g Sbst.: 9,84 ccm n/10 HCl.
0,3917 g „ 0,0519 g AgCl.
0,1012 g „ 0,1373 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.
0,6226 g „ 21,55 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
c) 0,4824 g „ 0,2338 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,2190 g Sbst.: 7,68 ccm n/10 HCl.

Ber.	Mn 18,96	Pyr. 27,30	C 37,28	H 4,08	CH_3COO 40,75	ClO_4 8,58	O 2,76.
Gef. a)	Mn 19,09	Pyr. 27,6	C 37,37	H 4,5	CH_3COO 41,1.		
b)	Mn 18,85	Pyr. 28,0	C 37,00	H 3,9	CH_3COO 39,6	ClO_4 9,1	O 2,76.
c)	Mn 18,75	Pyr. 27,7.					

2a. Wie Nr. 2, aber mit $2H_2O$.

Man fügt zu einer heißen Lösung von 2,7 g Manganiacetat ($^1/_{100}$ Mol) in 20 ccm absolutem Alkohol und 4 ccm Eisessig eine solche von 1,6 g Lithiumperchlorat ($^1/_{100}$ Mol) in 4 ccm Pyridin. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in sehr guter Ausbeute aus. Man wäscht es mit wenig absolutem Alkohol und trocknet es höchstens $^1/_2$ Stunde über Schwefelsäure.

Braune, sehr schief abgeschnittene Prismen.

Analysen.

a) 0,2595 g Sbst.: 0,1235 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,3771 g Sbst.: 0,0512 g AgCl.
0,1600 g „ 0,2139 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

---

[1]) O berechnet für dreiwertiges Mangan.

b) 0,3974 g Sbst.: 0,1870 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,6453 g Sbst.: 21,64 ccm n/10 HCl.
0,3233 g „ 0,0312 g AgCl. — 0,6364 g „ 22 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
0,1420 g „ 0,1893 g CO_2 und 0,0509 g H_2O.

c) 0,2912 g „ 0,1395 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,6814 g Sbst.: 21,85 ccm n/10 HCl.
0,1293 g „ 0,1732 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.

Ber.:	Mn 18,39	Pyr. 26,48	C 36,16	H 4,30	CH_3COO 39,52	ClO_4 8,32	O 2,67.
Gef.: a)	Mn 18,41	Pyr. —	C 36,46	H 4,03	CH_3COO 40,14	ClO_4 9,4.	
b)	Mn 18,21	Pyr. 26,5	C 36,36	H 4,01	CH_3COO 39,93	ClO_4 9,6	O 2,76.
c)	Mn 18,53	Pyr. 25,4	C 36,53	H 4,20	CH_3COO 40,31.		

3. $Mn_4(CH_3COO)_7(OH)_4(ClO_4)\,pyr_4 + 2H_2O$ (1152,6).
(Vgl. oben S. 162, 163 u. 165).

Man löst einerseits 2 g des Salzes Nr. 9 (S. 175) in 20 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen und fügt 1,5 ccm Eisessig hinzu; andererseits löst man 1,6 g Lithiumperchlorat in 8,5 ccm absolutem Alkohol und setzt diese Lösung zu der ersten, solange sie noch warm ist. Beim Erkalten scheidet sich das in Rede stehende Salz aus. Man wäscht mit wenig absolutem Alkohol auf der Nutsche und trocknet über Schwefelsäure.

Sehr dünne, braune, häufig büschlig aggregierte Nadeln.

Analysen.

0,3907 g Sbst.: 0,1910 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,4371 g Sbst.: 14,97 ccm n/10 HCl.
0,3502 g „ 0,0470 g AgCl.
0,1239 g „ 0,1598 g CO_2 und 0,0432 g H_2O.

Ber.:	Mn 19,06	Pyr. 27,43	C 35,41	H 4,28	CH_3COO 35,85	ClO_4 8,63.
Gef.:	Mn 18,91	Pyr. 27,1	C 35,19	H 3,90	CH_3COO 35,96	ClO_4 9,3.

4. $Mn_4(CH_3COO)_{7,5}(OH)_3(ClO_4)_{1,5}\,pyr_4$ (1178,9).
(Vgl. oben S. 162 u. 164).

Diese Verbindung erhält man beim Erkalten einer Lösung des Körpers Nr. 2a in möglichst wenig heißem, absolutem Alkohol. Man wäscht mit wenig Alkohol. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g aus 5 g ursprünglich gelöstem Salz.

Braune, schmale, nadelige Kristalle. Dieses Salz läßt sich unverändert aus absolutem Alkohol umkristallisieren. Oder man löst 3,0 g des Salzes in einer heißen Lösung von 3,2 g Lithiumperchlorat in 15 ccm absolutem Alkohol und läßt erkalten.

Analysen.

a) 0,3614 g Sbst.: 0,1758 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,4268 g Sbst.: 14,50 ccm n/10 HCl.
0,2189 g „ 0,0414 g AgCl.
0,1445 g „ 0,1885 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

b) 0,3758 g „ 12,55 ccm n/10 HCl.
0,2016 g „ 0,0989 g $Mn_2P_2O_7$.
0,5631 g „ 19,5 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
0,1245 g „ 0,1620 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

c) 0,2478 g „ 0,1183 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,2780 g Sbst.: 9,19 ccm n/10 HCl.
0,2866 g „ 0,0547 g AgCl.

d) Umkristallisiert:
0,4547 g Sbst.: 0,2198 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,3839 g Sbst.: 12,2 ccm n/10 HCl.
0,3116 g „ 0,0557 g AgCl.
0,1192 g „ 0,1563 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.

	Mn	Pyr.	C	H	CH_3COO	ClO_4	O
Ber.:	18,63	26,83	35,62	3,89	37,54	12,66	2,71.
Gef.: a)	18,82	26,9	35,57	4,01	37,35	13,13	—
b)	18,98	26,4	35,49	4,15	37,16	—	2,77.
c)	18,5	26,2	—	—	—	13,24	—
d)	18,71	25,1	35,77	4,6	—	12,4	—

5. $Mn_4(CH_3COO)_{10}(NO_3)_2\,pyr_4$ (1250,2).
(Vgl. oben S. 162 u. 164).

Man fügt zu einer noch heißen Lösung von 2,7 g Manganiacetat ($^1/_{100}$ Mol) in 5 ccm Eisessig eine solche von 1,3 g $LiNO_3 + 3H_2O$ ($^1/_{100}$ Mol) in 10 ccm heißem Pyridin. Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich. Man wäscht es mit Pyridin und trocknet über Schwefelsäure und gebranntem Kalk. Die Ausbeute ist sehr gut, so daß die Mutterlauge nur noch schwach gefärbt ist.

Umbrabraune, schmale, rechteckige, langgestreckte Täfelchen. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Aus dieser Lösung scheidet sich der Körper Nr. 6 aus. Das Salz besitzt die Neigung, sich zusammenzuballen, ohne hygroskopisch zu sein. Es riecht nach Pyridin und Essigsäure.

Analysen.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde zunächst das Pyridin aus alkalischer Lösung herausdestilliert und durch Titration wie immer bestimmt. Nach dem Erkalten wurde zum Destillationsrückstand Devardas Legierung hinzugefügt und das gebildete Ammoniak in $^1/_{10}$-n. Salzsäure destilliert usw. Die Salpetersäurebestimmungen sind bei den folgenden Zahlenangaben durch ein Sternchen gekennzeichnet.

a) 0,3484 g Sbst.: 0,1548 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,4338 g Sbst.: 14,12 ccm n/10 HCl.
*0,2683 g „ 4,27 ccm n/10 HCl.
0,1348 g „ 0,1902 g CO_2 und 0,542 g H_2O.
b) 0,3862 g „ 0,0914 g Mn_3O_4. — 0,5380 g Sbst.: 17,80 ccm n/10 HCl.
0,1496 g „ 0,2107 g CO_2 und 0,0667 g H_2O.
c) 0,2126 g „ 0,0494 g Mn_3O_4. — 0,2683 g Sbst.: 8,87 ccm n/10 HCl.
*0,4338 g „ 6,69 ccm n/10 HCl.

	Mn	Pyr.	C	H	CH_3COO	NO_3
Ber.:	17,57	25,30	38,39	5,07	47,21	9,92.
Gef.: a)	17,1	25,7	38,48	4,5	46,6	9,9.
b)	17,0	26,1	38,41	5,0	46,4	—
c)	16,7	26,1	—	—	—	9.6.

6. $Mn_4(CH_3COO)_{9,5}(OH)(NO_3)_{1,5}\,pyr_4$ (1206,7).
(Vgl. oben S. 162 u. 164).

Diese Verbindung erhält man aus der Lösung des vorhergehenden Salzes Nr. 5 in möglichst wenig heißem, absolutem Alkohol beim Erkalten. Man wäscht mit wenig absolutem Alkohol. Die Ausbeute ist sehr gut.

Braune, schiefwinklige Tafeln.

Analysen.

a) 0,1700 g Sbst.: 0,0444 g Mn_3O_4. — 0,2485 g Sbst.: 8,49 ccm n/10 HCl.
b) 0,3370 g „ 0,0855 g Mn_3O_4. — 0,4119 g „ 13,63 ccm n/10 HCl.
*0,4119 g „ 5,15 ccm n/10 HCl.
0,1263 g „ 0,1811 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
c) 0,3041 g „ 0,0766 g Mn_3O_4. — 0,5454 g Sbst.: 18,07 ccm n/10 HCl.
*0,5454 g „ 6,63 ccm n/10 HCl.

Ber.:	Mn 18,21	Pyr. 26,21	C 38,61	H 4,14	CH_3COO 46,47	NO_3 7,70.
Gef.: a)	Mn 18,8	Pyr. 27,0	—	—	—	—
b)	Mn 18,3	Pyr. 26,1	C 39,10	H 4,25	CH_3COO 47,3	NO_3 7,75.
c)	Mn 18,1	Pyr. 26,2	—	—	—	NO_3 7,53.

7. $Mn_{12}(CH_3COO)_{28}(OH)_4(NO_3)_4\,pyr_{12}$ (3576,7).
(Vgl. oben S. 162 u. 164).

Man fügt zu einer heißen Lösung von 2,7 g Manganiacetat 1/100 Mol) 1,3 g Lithiumnitrat (1/100 Mol), gelöst in 3 ccm Eisessig und 4 ccm Pyridin. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz aus. Man saugt es, ehe die Flüssigkeit erkaltet ist, ab und wäscht mit wenig absolutem Alkohol. Ausbeute 2 g.

Braune, strahlig aggregierte, sehr schmale, gerade abgeschnittene, lange Tafeln.

Analysen.

a) 0,6778 g Sbst.: 0,3158 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,5256 g Sbst.: 16,77 ccm n/10 HCl.
*0,5273 g „ 5,81 ccm n/10 HCl.
0,1067 g „ 0,1497 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
b) 0,2538 g „ 0,0629 g Mn_3O_4. — 0,5587 g Sbst.: 18,07 ccm n/10 HCl.
0,0610 g „ 20,25 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
c) 0,5273 g „ 16,99 ccm n/10 HCl. — *0,5587 g Sbst.: 6,08 ccm n/10 HCl.

Ber.:	Mn 18,43	Pyr. 26,53	C 38,92	H 4,16	CH_3COO 46,20	NO_3 6,93	O 2,68.
Gef.: a)	Mn 18,0	Pyr. 25,2	C 38,3	H 4,8	CH_3COO 46,5	NO_3 6,83	O 2,65.
b)	Mn 17,8	Pyr. 25.6.					
c)	—	Pyr. 25,5	—	—	—	NO_3 6,74	—

8. $Mn_4(CH_3COO)_{8,5}(OH)_2(NO_3)_{1,5}\,pyr_4$ (1164,7).
(Vgl. oben S. 162 u. 164).

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung der vorhergehenden (Nr. 7) in möglichst wenig heißem, absolutem Alkohol beim Erkalten in sehr guter Ausbeute aus. (aus 5 g von Nr. 7 erhält man 4 g der Verbindung). Man wäscht mit ganz wenig absolutem Alkohol.

Braune, sehr schmale, gerade abgeschnittene Täfelchen.

Analysen.

0,1025 g Sbst.: 0,0257 g Mn_3O_4. — 0,2739 g Sbst.: 9,54 ccm n/10 HCl.
*0,2971 g „ 3,72 ccm n/10 HCl. — 1,1820 g Sbst.: 40,1 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
0,1539 g „ 0,2156 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.

Ber.:	Mn 18,86	Pyr. 27,16	C 38,12	H 4,12	CH_3COO 43,07	NO_3 7,97	O 2,74.
Gef.:	Mn 19,1	Pyr. 27,5	C 38,21	H 4,38	CH_3COO 42,5	NO_3 7,8	O 2,71.

Anhang.

Derartige Perchlorate und Nitrate wie die beschriebenen erhält man aber auch noch, wie oben S. 163 bereits erwähnt, auf mehreren anderen Wegen. Da die Ausbeuten aber schlecht waren, wurde keines der so bereiteten Salze analysiert.

a) Man kocht etwa 1 g durch Fällung dargestelltes Mangandioxyd mit einer Lösung von 1 g Lithiumperchlorat in 100 ccm Eisessig und 10 ccm Pyridin stundenlang am Rückflußkühler. Hierbei löst sich nicht das gesamte Mangandioxyd. Man filtriert heiß wiederholt, bis das Filtrat klar ist und stellt über gebrannten Kalk. Im Laufe von Tagen scheidet sich dann ein braunes nadeliges Salz aus, das beim Erhitzen verpufft, also ein Perchlorat vorstellt. Auf dieselbe Weise erhält man unter Anwendung von Lithiumnitrat ein Nitrat.

b) Man erhitzt etwa 1,6 g Kaliumpermanganat ($^1/_{100}$ Mol) und 1,6 g Lithiumperchlorat ($^1/_{100}$ Mol) in einer Mischung von 10 ccm Pyridin, 10 ccm Eisessig, und etwa 30 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler etwa 20 Minuten lang. Man filtriert heiß von ausgeschiedenem Mangandioxyd ab und läßt das Filtrat an der Luft verdampfen. Hierbei scheidet sich ein braunes Perchlorat aus. Ebenso bekommt man ein Nitrat.

c) Man erhitzt etwa 1 g Kaliumpermanganat und 5 g Manganoacetat ($Mn(CH_3COO)_2 + 4H_2O$) (das sind die für Mn_2O_3 berechneten Mengen) und 1,6 g Lithiumperchlorat in 30 ccm Alkohol, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Pyridin etwa 10 Minuten lang am Rückflußkühler, filtriert heiß vom Mangandioxyd ab und läßt das Filtrat an der Luft verdampfen. Hierbei scheidet sich ein braunes Perchlorat einer Mangani-acetato-pyridinbase aus. Ebenso erhält man ein Nitrat.

9. $Mn_4(CH_3COO)_8O_2\,pyr_5$ (1119,3).

(Vgl. oben S. 164).

Man löst 2,7 g Manganiacetat in 4 ccm Pyridin unter Erwärmen, wobei eine tief dunkle Lösung entsteht. Sobald alles gelöst ist, beginnt die Abscheidung des Salzes. Man wäscht mit Pyridin und trocknet über gebranntem Kalk. Die Ausbeute beträgt 1,8—2 g.

Das Salz bildet oktaedrische, glänzende, braunschwarze Kristalle. Es löst sich sehr gut in Methyl- und Äthylalkohol, etwas weniger gut in Pyridin und Eisessig, immer mit tief dunkelbrauner Farbe. Es riecht fortgesetzt nach Pyridin.

Aus diesem Acetat läßt sich das Perchlorat Nr. 3 (S. 172) darstellen.

Analysen.

a) 0,2425 g Sbst.: 0,0651 g Mn_3O_4. — 0,4651 g Sbst.: 0,2353 g $Mn_2P_2O_7$.
0,7161 g „ 32,35 ccm n/10 HCl.
0,1162 g „ 0,1891 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.
0,7120 g „ 26,10 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

b) 0,2400 g Sbst.: 0,1726 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,3178 g Sbst.: 0,0865 g Mn_3O_4.
0,3054 g „ 13,96 ccm n/10 HCl.
0,1541 g „ 0,2526 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
c) 0,1382 g „ 0,0380 g Mn_3O_4. — 0,2753 g Sbst.: 0,0762 g Mn_3O_4.
0,4523 g „ 20,34 ccm n/10 HCl.
0,1329 g „ 0,2175 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

Ber.:	Mn 19,63	Pyr. 35,33	C 43,96	H 4,41	CH_3COO 42,20	O 2,85.
Gef.: a)	Mn 19,33	Pyr. 35,8	C 44,4	H 4,65	CH_3COO 42,8	O 2,93.
	Mn 19,57.					
b)	Mn 19,64	Pyr. 36,2	C 44,7	H 4,86	CH_3CCO 43,5	—
	Mn 19,60.					
c)	Mn 19,80	Pyr. 35,6	C 44,6	H 4,68	CH_3COO 43,0	—
	Mn 19,93.					

10. $Mn_4(CH_3COO)_8(OH)_4\,pyr_4$ (1076,2).

(Vgl. oben S. 164).

Diese Verbindung erhält man aus der Lösung des vorhergehenden Salzes in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Hitze. Man wäscht mit wenig Alkohol. Ausbeute gut.

Farbe und Kristallform sind dieselben wie bei Nr. 9.

Analysen.

a) 0,3928 g Sbst.: 0,2069 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,3315 g Sbst.: 0,0938 g Mn_3O_4.
0,4377 g „ 16,55 ccm n/10 HCl.
0,1439 g „ 0,2162 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.
b) 0,3727 g „ 0,1067 g Mn_3O_4. — 1,4084 g Sbst.: 51,88 ccm n/10 HCl.
0,7420 g „ 27,60 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
c) 0,2723 g „ 10,33 ccm n/10 HCl. — 0,1855 g Sbst.: 0,0535 g Mn_3O_4.
0,1311 g „ 0,1948 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.

Ber.:	Mn 20,42	Pyr. 29,39	C 40,14	H 4,49	CH_3COO 43,87	O 2,97.
Gef.: a)	Mn 20,38	Pyr. 29,9	C 41,0	H 5,1	CH_3COO 44,9	—
	Mn 20,38.					
b)	Mn 20,6	Pyr. 29,3	—	—	—	O 2,97.
c)	Mn 20,8	Pyr. 30,0	C 40,5	H 4,5	CH_3COO 43,8	—

11. $Mn_4(CH_3COO)_{5,5}(OH)_{6,5}\,pyr_{0,5}$ (694,3).

(Vgl. oben S. 164).

Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man 1,8 g des weiter unten (S. 177) zu beschreibenden Perchlorats Nr. 12 mit 5 ccm Alkohol, 3 ccm Pyridin und 3 ccm Eisessig am Rückflußkühler 10 Minuten lang, wobei die Umwandlung in die neue Verbindung stattfindet. Man saugt ab und wäscht gründlich mit Alkohol, in welchem die Verbindung sehr schwer löslich ist. Schließlich trocknet man über Schwefelsäure.

Braunschwarze Säulen von großer Spaltbarkeit (S. 165).

Analysen.

a) 0,2443 g Sbst.: 0,1965 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,3021 g Sbst.: 2,29 ccm n/10 HCl.
0,2078 g „ 0,1768 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.
b) 0,1728 g „ 0,0755 g Mn_3O_4 — 0,3392 g Sbst.: 2,50 ccm n/10 HCl.
0,2863 g „ 2,19 ccm n/10 HCl.
0,1732 g „ 0,1461 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.

Ber.:	Mn 31,64	Pyr. 5,68	C 23,33	H 3,67	CH_3COO 46,75.
Gef.: a)	Mn 31,1	Pyr. 6,0	C 23,21	H 4,12	CH_3COO 46,2.
b)	Mn 31,5	Pyr. 5,8	C 23,00	H 4,10	CH_3COO 45,7.
	—	Pyr. 6,0.			

12. $Mn_{12}(CH_3COO)_{19}(OH)_{15}(ClO_4)_2 + 6H_2O$ (2342,4).

(Vgl. oben S. 165).

Man löst 2,7 g Manganiacetat in 20 ccm Alkohol heiß und fügt dazu eine Lösung von 1,6 g Lithiumperchlorat in 4 ccm Eisessig. Man erhitzt hierauf so lange zum Sieden, bis infolge Abscheidung des Salzes heftiges Stoßen eintritt. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Die Ausbeute ist klein.

Rechteckige, gut ausgebildete braune Tafeln. Das Salz ist in Alkohol schwer löslich.

Analysen.

a) 0,3468 g Sbst.: 0,2528 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,2182 g Sbst.: 0,0256 g AgCl.
0,1088 g „ 0,0777 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.
b) 0,3356 g „ 0,2443 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,4314 g Sbst.: 0,0516 g AgCl.
0,0948 g „ 0,0683 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.

Ber.:	Mn 28,14	C 19,46	H 3,62	CH_3COO 47,87	ClO_4 8,49.
Gef.: a)	Mn 28,20	C 19,48	H 4,06	CH_3COO 47,9	ClO_4 8,14.
b)	Mn 28,16	C 19,65	H 3,92	CH_3COO 48,3	ClO_4 8,29.

13. $Mn_{16}(CH_3COO)_{27}(OH)_{12}O_4(NO_3)_1$ (2802,4).

(Vgl. oben S. 165).

Die Darstellung ist genau dieselbe wie die des vorhergehenden Perchlorats, nur nimmt man an Stelle von Lithiumperchlorat 1,3 g Lithiumnitrat. Die Ausbeute ist wie bei jenem klein.

Braune, rechteckige, gestreckte Tafeln; in Alkohol schwer löslich.

Analysen.

a) 0,3403 g Sbst.: 0,1508 g Mn_3O_4. — 0,2706 g Sbst.: 0,2205 g $Mn_2P_2O_7$.
0,3641 g „ 1,3 ccm n/10 HCl.
0,1200 g „ 0,1013 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.
b) 0,3897 g „ 0,1722 g Mn_3O_4. — 0,6090 g Sbst.: 1,96 ccm n/10 HCl.
0,1405 g „ 0,1197 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.
c) 0,3051 g „ 0,1346 g Mn_3O_4. — 0,2814 g Sbst.: 0,81 ccm n/10 HCl.

Ber.:	Mn 31,36	C 23,12	H 3,34	CH_3COO 56,86	NO_3 2,21.
Gef.: a)	Mn 31,9	C 23,02	H 4,22	CH_3COO 56,6	NO_3 2,21.
	Mn 31,5.				
b)	Mn 31,8	C 23,23	H 4,10	CH_3COO 57,1	NO_3 2,0.
c)	Mn 31,8	—	—	—	NO_3 1,8.

14. $Mn(CH_3COO)_3 + 2H_2O$ (268,8).

(Vgl. oben S. 166).

Von diesem, von O. T. Christensen zuerst dargestellten, rötlichen Salze ist schon mehrfach die Rede gewesen (S. 162 und 166). Es wurden von ihm mehrere Manganbestimmungen und einige Verbrennungen gemacht, welche die Formel von Christensen bestätigen.

Man kann es nicht aus Alkohol umkristallisieren. Schon kaltes Wasser zersetzt es sogleich unter Abscheidung von Manganihydroxyd. Hierdurch unterscheidet es sich vom Ferri- und Chromiacetat. Was seine Kristallform betrifft, so bildet es, wie zahlreiche der beschriebenen Verbindungen, schmale, lange, rechtwinklig begrenzte Tafeln.

Analysen.

a) 0,3768 g Sbst.: 0,1073 g Mn_3O_4.
0,1157 g „ 0,1126 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.
0,6096 g „ 22,7 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
b) 0,3021 g „ 0,0848 g Mn_3O_4.
0,1314 g „ 0,1270 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.

Ber.:	Mn 20,50	C 26,81	H 4,88	CH_3COO 66,06	O 2,98.
Gef.: a)	Mn 20,51	C 26,55	H 5,20	CH_3COO 65,3	O 2,98.
b)	Mn 20,21	C 26,37	H 5,02	CH_3COO 64,8.	

15. $Mn_6(CH_3COO)_{17}(OH) + 9H_2O$ (1511,9).
(Vgl. oben S. 167).

Diese Verbindung erhält man aus der Mutterlauge des Salzes Nr. 12, wenn man diese tagelang offen an der Luft stehen läßt. Hierbei entfärbt sich die dunkelbraune Lösung so ziemlich.

Rötliche, rechteckige Tafeln, etwas dicker als die des gewöhnlichen Acetats Nr. 14.

Analysen.

a) 0,2150 g Sbst.: 0,1207 g $Mn_2P_2O_7$.
0,1976 g „ 0,1932 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.
b) 0,3666 g „ 0,1111 g Mn_3O_4.
0,1225 g „ 0,1185 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.
c) 0,1917 g „ 0,0571 g Mn_3O_4.

Ber.:	Mn 21,79	C 26,98	H 4,66	CH_3COO 66,35.
Gef.: a)	Mn 21,72	C 26,7	H 4,97	CH_3COO 65,8.
b)	Mn 21,82	C 26,4	H 5,01	CH_3COO 64,9.
c)	Mn 21,5.			

16. $Mn_3(C_5H_5COO)_6(OH)_3 + C_2H_5OH$ (987,8).
(Vgl. oben S. 168).

Zur Darstellung des für dieses Salz nötigen Manganobenzoats versetzt man eine gesättigte Lösung von Manganochlorid mit einer ebenfalls gesättigten Lösung von Natriumbenzoat in berechneter Menge. Die Abscheidung des Manganobenzoats beginnt sofort. Man saugt es ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser und kristallisiert aus wenig heißem Wasser um, so daß die Kristallisation erst unter 20° beginnt, damit man das Hydrat mit vier Mol. Wasser bekommt.

Es wurden sodann 10 g Benzoesäure ($^8/_{100}$ Mole) in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und langsam unter Erwärmen und Umrühren 15 g Manganobenzoat ($^4/_{100}$ Mole) und hierauf 1,6 g (= $^1/_{100}$ Mol) fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen hinzu-

gefügt. Nachdem dann noch kurze Zeit unter Umrühren erwärmt worden war, wurde erkalten gelassen und von reichlich ausgeschiedenem Mangandioxyd, auskristallisierter Benzoesäure und einem kristallinischen Niederschlag[1]) abfiltriert. Beim Verdunsten des Filtrats an der Luft schied sich im Laufe von mehreren Tagen das gesuchte Manganibenzoat am Boden und an den Wänden des Becherglases in schönen Kristallen aus, während in der Verdunstungszone eine dicke Kruste von Benzoesäure auskristallisiert war. Diese Kruste wurde mechanisch beseitigt, das Manganibenzoat abgesaugt und in 100 ccm Alkohol gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung schied es sich allmählich ganz rein wieder aus. Die verhältnismäßig großen Kristalle wurden mit wenig Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Das alkoholhaltige Salz verwittert, aus der Mutterlauge herausgenommen, sehr rasch, wobei die durchsichtigen Kristalle sich trüben und zu einem rötlichen Pulver zerfallen. Auch im Röhrchen findet Verwitterung statt. Die Kristallform siehe oben S. 168.

Die frisch aus der Mutterlauge herausgenommenen, klaren Kristalle lösen sich in absolutem Alkohol klar auf. Das verwitterte Salz dagegen löst sich nur unter Abscheidung von etwas Manganihydroxyd und langsamer.

Analysen.

Zur Bestimmung des Mangans und der Benzoesäure wurde das vollständig verwitterte Salz verwendet. Hierzu läßt man es einen Tag oder so lange, bis es nicht mehr nach Alkohol richt, über Schwefelsäure liegen. Zur Bestimmung des Gehalts an Äthylalkohol wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den eine Portion des aus der Mutterlauge herausgenommenen und abgepreßten Salzes über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz erlitt.

0,5128 g Sbst. verloren hierbei 0,0250 g, = 4,88 % entsprechend einem Molekül Alkohol. Ber. für 1 Molekül Alkohol: 4,65 %.

a) 0,3088 g Sbst.: 0,0754 g Mn_3O_4. — 0,6907 g Sbst.: 0,1678 g Mn_3O_4.
0,2416 g „ 0,4873 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
b) 0,5338 g „ 0,1323 g Mn_3O_4. — 0,2985 g Sbst.: 0,0735 g Mn_3O_4.
c) 0,4160 g „ 0,1148 g Mn_3O_4.

Ber.:[2])	Mn 17,50	C 53,51	H 3,53	C_6H_5COO 77,08
Gef.: a)	Mn 17,58	C 52,8	H 4,0	C_6H_5COO 76,1
	Mn 17,49.			
b)	Mn 17,85.			
	Mn 17,73.			
c)	Mn 17,73.			

[1]) Dieser wurde nicht weiter untersucht.

[2]) Berechnet für das verwitterte Salz.

17. $Mn_4(C_6H_5COO)_7(OH)_5\,pyr_2$ (1310,4).
(Vgl. oben S. 168).

Man löst 3,3 g verwittertes Manganibenzoat (etwas mehr als $^1/_{100}$ Mol) in 50 ccm absolutem Alkohol heiß, filtriert von etwas ausgeschiedenem Manganihydroxyd ab und fügt zu der siedend heißen Lösung 2 g Benzoesäure und allmählich 4 g Pyridin unter Umrühren hinzu. Die Kristallisation beginnt sofort. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit absolutem Alkohol. Die Ausbeute ist gut.

Kristallform und Farbe s. oben S. 168. Das Salz läßt sich aus heißem Alkohol umkristallisieren.

Analysen.

0,3748 g Sbst : 0,0876 g Mn_3O_4.
0,3841 g „ 0,1473 g $Mn_2P_2O_7$. — 0,6718 g Sbst.: 10,55 ccm n/10 HCl.
0,1265 g „ 0,2503 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

Ber.: Mn 16,77 C 54,03 H 3,84 C_6H_5COO 64,67 Pyr. 12,07.
Gef.: a) Mn 16,86 C 53,97 H 4,2 C_6H_5COO 64,2 Pyr. 12,4.
b) Mn 17,05.

18. $Mn_4(C_6H_5COO)_8(OH)_4\,pyr_4$ (1572,5).
(Vgl. oben S. 168).

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man genau wie beim vorhergehenden, aber man fügt die dreifache Menge Pyridin hinzu. Die Abscheidung des grauschwarzen, schiefplattigen Körpers beginnt bald. Man wäscht mit wenig Alkohol. In diesem ist das Salz leichter löslich (mit rotbrauner Farbe) als das vorhergehende.

Analysen.

0,0582 g Sbst.: 0,0114 g Mn_3O_4. — 0,1626 g Sbst.: 4,06 ccm n/10 HCl.
0,0850 g „ 0,1800 g CO_2 und 0,0371 g H_2O.

Ber.: Mn 13,97 Pyr. 20,11 C 57,99 H 4,10 C_6H_5COO 61,59.
Gef.: Mn 14,12 Pyr. 20,2 C 57,77 H 4,9 C_6H_5COO 61,1.

Tübingen, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1921.

Über eine neue jodometrische Methode zur Bestimmung des Kupfers.

Von RUDOLF LANG.

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers beruht auf dem Vorgange $Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \rightleftharpoons CuJ + J$. Während bei den gebräuchlichen Methoden von den Komponenten der linken Seite dieses Systems ausgegangen und die neugebildete Komponente J durch zugesetzte Maßflüssigkeit ($Na_2S_2O_3$) gemessen wird, habe ich mir die Aufgabe gestellt, Methoden auszuarbeiten, die sich auf die praktisch vollständige Verschiebung des Gleichgewichtes nach links gründen und daher die rechtsseitigen Komponenten CuJ und J zum Ausgangspunkte nehmen. Der quantitative Verlauf der Reaktion $CuJ + J \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2J'$ wird nach dem Massenwirkungsgesetze durch die Entfernung der einen Komponente $Cu^{\cdot\cdot}$ oder J' gewährleistet. Die Entfernung von J' etwa durch Ausfällung mit $Ag^{\cdot}$ kommt aus mehrfachen Gründen nicht in Frage. Hingegen läßt sich $Cu^{\cdot\cdot}$ leicht durch Überführung in komplexe Bindung praktisch vollständig unwirksam machen. Dies wird am einfachsten erreicht durch Zusatz von Alkalioxalat, wobei sich das komplexe Ion $Cu(C_2O_4)_2''$ bildet, oder durch Zusatz von Seignettesalz, wodurch das Kupfer in nicht ionogene Bindung mit dem Sauerstoff der sekundären Kohlenstoffe unter Bildung verschieden zusammengesetzter Komplexe tritt. Daß Cuprisalze aus Jodiden bei Anwesenheit von genügenden Mengen Alkalioxalat oder -tartrat kein Jod frei machen, ist längst bekannt. Den entgegengesetzten Verlauf der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \longrightarrow CuJ + J$ zeigten später LANDER und GEAKE[1]) in Gegenwart von bicarbonatalkalischer Seignettesalzlösung und ELBS[2]) in Gegenwart von Ammoniumoxalat.

Wie ich mich durch Versuche überzeugte, gilt dieser entgegengesetzte Verlauf viel allgemeiner:

---

[1]) *Analyst* 39 (1904), 116; *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1605.

[2]) *Zeitschr. f. Elektrochem.* 23 (1917), 147.

1. hinsichtlich des Komplexes, indem die Reaktion in Gegenwart aller Stoffe umkehrbar bleibt, die die Oxydation von Jodiden durch Cupriion verhindern;

2. diese Umkehrbarkeit bleibt auch in schwach saurer (oxal- oder weinsaurer) Lösung und

3. für alle Cuproverbindungen gewahrt.

Letztere beiden Umstände sind besonders wichtig, denn man kann nun das Cuprojodid durch das -oxyd, -cyanid, -rhodanid, -xanthogenat usw. ersetzen und hat so die Möglichkeit, auch jene Anionen zu bestimmen, welche konstant zusammengesetzte Cuprosalze bilden. Da ferner zur Erreichung der Cupro- aus der Cupristufe die Anwendung von Reduktionsmitteln nötig ist, lassen sich auch letztere maßanalytisch unter Zugrundelegung der Reaktion $CuJ + J \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2J'$ bestimmen, wenn sie mit Cupriion in bekanntem stöchiometrischen Verhältnisse reagieren.

Methoden, die auf der Oxydation von Cuprosalzen mit Jodlösung beruhen, werden mit Erfolg nur als Restmethoden angewendet werden können, wie folgender Versuch lehrt: Fügt man zu einem Gemisch einer Kaliumjodid- und Cuprisalzlösung Ammoniumoxalat oder Seignettesalz, so verschwindet das abgeschiedene Cuprojodid und Jod rasch wieder, doch hinterbleibt eine schwache Trübung, die auch mehrere Stunden bestehen bleibt. Zugesetzte Stärkelösung zeigt freies Jod an. Fügt man nun etwas Jodlösung hinzu und bindet nach kurzer Zeit das überschüssige Jod durch Thiosulfat, so erhält man eine völlig klare komplexe Cuprioxalatlösung. Ähnlich läßt sich in Ammoniumoxalatlösung befindliches Cuprorhodanid nicht durch äquivalent angewendetes, sondern nur durch überschüssiges Jod in Lösung bringen. Hierbei ist zu bemerken, daß auch die oxydierende Wirkung von Cuprisalzen auf Rhodanide durch Oxalate oder Tartrate verhindert wird. Die Notwendigkeit eines Jodüberschusses mag seinen Grund nicht nur in der Heterogenität der aufeinander einwirkenden Phasen, sondern auch darin haben, daß die Reaktion an und für sich gegen Ende sehr langsam verläuft. Aus diesem Grunde hätte die Anwendung löslicher, nicht oder nur schwach komplexer Cuprosalze bei diesen Methoden keinen Vorteil, dagegen verbietet sich deren Verwendung, da Lösungen solcher Cuprosalze instabil sind und schon durch den Luftsauerstoff oxydiert werden.

Für die Durchführung derartiger Kupferbestimmungen erschien es daher am einfachsten, das Kupfer als Cuprorhodanid zu fällen,

bei Gegenwart von Ammoniumoxalat mit überschüssiger Jodlösung zu oxydieren und mit Thiosulfat zurückzutitrieren. Die Tabelle 1 zeigt nach einem solchen Verfahren erhaltene Kupferwerte.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Angewendet $CuSO_4$-	Verbraucht		Gefunden		Berechnet	
		$^1/_{10}$ n. J-	$^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-	Kupfer			
	-Lösung ccm			ccm ($^1/_{10}$ n.)	g	ccm ($^1/_{10}$ n.)	g
1	25	27	2,30	24,70	0,1571	24,61	0,1565
2	15	16,54	1,73	14,81	0,0942	14,76	0,0939
3	10	11,32	1,42	9,90	0,0630	9,84	0,0625
4	20	23,60	3,70	19,90	0,1266	19,68	0,1252
5	10	12,78	2,66	10,12	0,0644	9,84	0,0625

Zu den Versuchen wurde eine Kupfersulfatlösung, die $^1/_{10}$ Mol $CuSO_4$ im Liter enthielt, verwendet. Durch Ablassen aus einer Bürette abgemessene Volumina dieser Lösung wurden im Titrierkolben mit schwefliger Säure versetzt und das Kupfer mit $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlösung als CuCNS ausgefällt. Nach dem Fortkochen[1]) der schwefligen Säure und Erkalten[2]) der Flüssigkeit wurde ein der Kupferlösung gleiches Volumen gesättigter, eben angesäuerter Ammoniumoxalatlösung zugefügt, unter Umschwenken des Kolbens $^1/_{10}$-n. Jodlösung bis zur völligen Auflösung des Niederschlages zugetropft, mit Stärkelösung versetzt und mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung zurücktitriert. Zum Vergleich wurden die jodometrisch nach Moser[3]) als Mittel aus vier Versuchen erhaltenen Kupferwerte herangezogen. Bei Versuch 1—3 wurde sofort bei 4 und 5 nach einigem Stehen der Lösung zurücktitriert. Der Mehrverbrauch von Jod ließ dessen Einwirkung auf das Rhodanid begründet erscheinen. Darauf bezügliche Versuche anzustellen, war daher die nächste Aufgabe.

Nach Rupp und Schied[4]) verläuft die Einwirkung von Jod auf Alkalirhodanid nach der Gleichung:

$$KCNS + 8J + 4H_2O = H_2SO_4 + JCN + KJ + 6HJ.$$

Die Reaktion verläuft vollständig, wenn die Konzentration der

[1]) Hierbei wurden eisenfreie Siedesteinchen verwendet, die das heftige Stoßen und Verspritzen der Flüssigkeit verhindern.

[2]) Bei Gegenwart von Oxalat löst sich in der Wärme etwas CuCNS unter gleichzeitiger Oxydation durch den Luftsauerstoff.

[3]) *Z. anal. Chem.* 43 (1904), 597.

[4]) *Ber.* 35 (1902), 2191.

Wasserstoffionen wie in bicarbonatalkalischer Lösung auf einem Minimum gehalten wird. Dagegen findet in saurer Lösung in kürzerer Zeit kein meßbarer Jodverbrauch statt, wie folgender Versuch lehrt: Eine Lösung von 5 g NH_4CNS in wenig Wasser wurde mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und hierauf 10 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung zugefügt; nach dreistündigem Stehen unter Lichtabschluß im verschlossenen Kolben zeigte die Titration mit Thiosulfat, daß noch die gesamte Menge freien Jods in der Lösung vorhanden war. Arbeitet man aber in Gegenwart von Salzen schwächerer Säuren, so tritt deren bekannte Massenwirkung auf Wasserstoffionen ein. In dem besonderen Falle der Anwendung eines Oxalats werden die Wasserstoffionen unter Bildung von Bioxalationen gebunden[1]) und die geringe Dissoziation letzterer wird bei Anwesenheit überschüssiger Oxalationen noch vermindert. Ähnliches gilt bei Verwendung von Seignettesalz. Die Reaktion Jod-Rhodanid wird daher in Gegenwart von Oxalat oder Seignettesalz je nach der dadurch bedingten größeren oder kleineren Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration in erheblicherem oder geringerem Maße stattfinden. Alle Umstände, die das Verhältnis der Konzentration der Wasserstoffionen zu der der Oxalationen beeinflussen, werden daher auch bei der Wechselwirkung zwischen Jod und Rhodanid zur Geltung kommen.

In der nächsten Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung über die unter verschiedenen Bedingungen verlaufene Reaktion Jod-Rhodanid zusammengestellt.

Diskussion der Versuchsergebnisse:

Rhodankalium verbraucht in neutraler Lösung mehr Jod als Rhodanammonium (Versuch Nr. 1 und 2), denn letzteres enthält infolge von Hydrolyse mehr Wasserstoffionen als ersteres. Ein Ansteigen der Oxalatkonzentration bewirkt erhöhten (Versuch Nr. 3—5), ein Ansteigen der Wasserstoffionenkonzentration verminderten (Versuch Nr. 6—8) Jodverbrauch. Ammoniumoxalat ist in wäßriger Lösung weitergehend hydrolytisch gespalten und enthält daher weniger Oxalat- bzw. mehr Wasserstoffionen als Natriumoxalat. Dementsprechend beschleunigt dieses die Reaktion Jod-Rhodanid mehr als ersteres (Versuch Nr. 5—12). Trotzdem das Ammoniumoxalat nicht in äquivalenter, sondern in größerer Konzentration als das Natriumoxalat angewendet wurde, zeigte sich die Wirkung im angegebenen Sinne.

---

[1]) Schäfer, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 293.

Setzt man außerdem neutrale Cuprisalzlösung zu, so sinkt der Jodverbrauch erheblich (Versuch Nr. 14—16), denn infolge der Bildung komplexer Cuprioxalationen wird die Konzentration der die Reaktion Jod-Rhodanid beschleunigenden einfachen Oxalationen stark vermindert. Die Versuche mit Seignettesalz zeigen keine Besonderheit (Versuch Nr. 17—19). Bei Verwendung von Ammonsalzen starker Säuren neben Ammoniumoxalat tritt eine ihrer hydrolytischen Spaltung entsprechende Wirkung ein (Versuch Nr. 20—25). Bei diesen Versuchen wurden äquivalente Mengen von Ammoniumchlorid, -nitrat und -sulfat angewendet. Das in geringstem Umfange hydrolysierte Chlorammonium, bei welchem die Ammoniumionenkonzentration am größten ist, drängt die Dissoziation des Ammoniumoxalats am weitesten zurück, vermindert daher die Konzentration der Oxalationen am meisten. Demgemäß ist in diesem Falle der Jodverbrauch am geringsten. Knapp an das Chlorammonium schließt sich das Ammoniumnitrat in seiner Wirkung an. In etwas weiterem Abstande folgt dann das Ammoniumsulfat, in dessen Gegenwart der Jodverbrauch verhältnismäßig am größten ist, analog der Tatsache, daß dieses auch in wäßriger Lösung am meisten hydrolysiert ist. Bei den Versuchen Nr. 26—30 zeigt sich nun die merkwürdige Wirkung einer großen Konzentration von Rhodanammonium. Während bei Versuch Nr. 26, wo keine Oxalsäure verwendet wurde, nur die Wirkung der bedeutenden Erhöhung der CNS'-Ionenkonzentration zum Ausdruck kommt (von allen Versuchen ist hier der Jodverbrauch am größten), zeigt sich bei Zusatz von auch nur wenig Oxalsäure (Versuch Nr. 27) lediglich eine Wirkung der Erhöhung der $NH_4^{\cdot}$-Ionenkonzentration, während die gleichzeitige Vermehrung der CNS'-Ionen gar keinen Einfluß zu haben scheint. Und zwar nimmt der Jodverbrauch weit stärker ab, als man nach Vergleich mit den vorhergehenden Versuchen erwarten sollte. Denn nach den Messungen von Ostwald[1]) reicht die molekulare Leitfähigkeit der Rhodanwasserstoffsäure knapp an die der Salzsäure heran; dementsprechend muß auch das Rhodanammonium in wäßriger Lösung nur wenig mehr hydrolysiert sein als das Chlorammonium. In äquivalenter Konzentration angewendet, müßte daher Rhodanammonium eine eher geringere Wirkung ausüben als Chlorammonium, wenn man nur den Einfluß der $NH_4^{\cdot}$-Ionenkonzentration in Betracht zieht Diese Wirkung müßte um so geringer sein, da bei den Versuchen

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., 1916, S. 177.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	In einer Stöpselflasche wurde versetzt: ein Gemisch von $^1/_{10}$ n. KCNS-	$^1/_{10}$ n. NH_4CNS-	$^1/_5$ n. $CuSO_4$-	bei 20° gesättigte[1]) $Na_2C_2O_4$-	$(NH_4)_2C_2O_4$-	$KNaC_4H_4O_6$-	$H_2C_2O_4$-	mit $^1/_{10}$ n. J-	Reaktionsdauer[2]) in Stunden	Verbraucht $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-	Auf die Oxydation des Rhodanids entfallen $^1/_{10}$ n. J-
	-Lösung ccm									-Lösung ccm	
1	30	—	—	—	—	—	—	5	$^1/_4$	3,8	1,2
2	—	30	—	—	—	—	—	5	$^1/_4$	4,8	0,2
3	30	—	—	5	—	—	—	5	$^1/_4$	2	3
4	30	—	—	10	—	—	—	5	$^1/_4$	1,7	3,3
5	30	—	—	25	—	—	—	5	$^1/_4$	1,3	3,7
6	30	—	—	25	—	—	10	5	$^1/_4$	2,5	2,5
7	30	—	—	25	—	—	25	5	$^1/_4$	4,85	0,15
8	30	—	—	25	—	—	35	5	$^1/_4$	5	0
9	30	—	—	—	25	—	—	5	$^1/_4$	1,6	3,4
10	30	—	—	—	25	—	10	5	$^1/_4$	2,8	2,2
11	30	—	—	—	25	—	25	5	$^1/_4$	4,95	0,05
12	30	—	—	—	25	—	35	5	$^1/_4$	5	0
13	30	—	—	—	25	—	35	10	1	10	0
14	30	—	25	—	25	—	—	5	$^1/_4$	3	2
15	30	—	25	—	25	—	5	5	$^1/_4$	4,1	0,9
16	30	—	12	—	25	—	10	5	$^1/_4$	4,1	0,9
17	30	—	—	—	—	4	10	5	$^1/_4$	2,7	2,3
18	30	—	—	—	—	4	25	5	$^1/_4$	4,9	0,1
19	30	—	—	—	—	4	35	5	$^1/_4$	5	0

eine kleinere als die dem Chlorammonium äquivalente Menge Rhodanammonium (5 g statt 7,6 g) verwendet wurde und sicher auch die gegenteilige Wirkung der vermehrten CNS'-Ionenkonzentration besteht (wie bei Versuch Nr. 26 zum Ausdruck kommt). Zur Erklärung der hiervon stark abweichenden Versuchsergebnisse könnte man annehmen, daß Jod, welches mit CNS'-Ionen zu ähnlichen Komplexen zusammentritt wie mit J'-Ion[3]), in jenen ersteren Komplexen eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzt als in letzteren.

---

[1]) Die Lösungen enthielten auf je 1000 g H_2O: 37 g $Na_2C_2O_4$, 45 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, 550 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, 120 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

[2]) Das mit Wasser immer auf 100 ccm ergänzte Reaktionsgemisch blieb in der verschlossenen Flasche im Dunkeln stehen. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaktion durch Zusatz von 10 ccm 10fach n. Schwefelsäure (bei Versuch Nr. 14—16 und 31—37 durch Zusatz von 40 ccm Oxalsäurelösung) unterbrochen und das noch vorhandene Jod durch Titration mit Thiosulfat bestimmt.

[3]) Pfeifer und Tilgner, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 433.

Tabelle 2a.

Versuch Nr.	In einer Stöpselflasche wurde versetzt									Reaktionsdauer[2]) in Stunden	Verbraucht $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-	Auf die Oxydation des Rhodanids entfallen $^1/_{10}$ n. J-
	ein Gemisch von								mit $^1/_{10}$ n. J-Lös. ccm			
	$^1/_{10}$ n. KCNS-	$^1/_2$ n. KCN-	bei 20° gesättigte[1]) $(NH_4)_2C_2O_4$-	bei 20° gesättigte[1]) $H_2C_2O_4$-	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3	NH_4Cl	NH_4CNS				
	-Lösung ccm				Gramm						-Lösung ccm	
20	30	—	25	10	6,6	—	—	—	5	$^1/_4$	3,4	1,6
21	30	—	25	20	6,6	—	—	—	5	$^1/_4$	4,4	0,6
22	30	—	25	10	—	8	—	—	5	$^1/_4$	4,39	0,61
23	30	—	25	20	—	8	—	—	5	$^1/_4$	5	0
24	30	—	25	10	—	—	5,3	—	5	$^1/_4$	4,62	0,38
25	30	—	25	20	—	—	5,3	—	5	$^1/_4$	5	0
26	—	—	25	—	—	—	—	5	5	$^1/_4$	0,6	4,4
27	—	—	25	5	—	—	—	5	5	$^1/_4$	4,34	0,66
28	—	—	25	10	—	—	—	5	5	$^1/_4$	5	0
29	—	—	25	25	—	—	—	5	5	$^1/_4$	5	0
30	—	—	25	35	—	—	—	5	5	$^1/_4$	5	0
31	30	5	25	5	—	—	—	—	5	$^1/_4$	5	0
32	30	5	25	15	—	—	—	—	5	$^1/_4$	5	0
33	30	5	25	30	—	—	—	—	5	$^1/_4$	5	0
34	—	3	25	15	—	—	—	1	20[3])	1	20	0
35	—	3	25	25	—	—	—	1	20[3])	1	20	0
36	—	3	25	15	—	—	—	1	20[3])	16	16,1	3,9
37	—	3	25	25	—	—	—	1	20[3])	16	18,2	1,8

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $\frac{[CNS']\cdot[J_2]^x}{[CNSJ_{2x}']} = k$, sowie geeignete kinetische Untersuchungen müßten eine solche Annahme erhärten. Doch würde die Lösung dieser Aufgabe über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen. Für die Bestimmung des Kupfers auf der gewählten Grundlage genügt die Feststellung der Tatsache, daß eine steigende Konzentration von Ammonsalzen starker Säuren günstig wirkt und daß diese günstige Wirkung durch erhöhte Konzentration von CNS'-Ionen nicht beeinträchtigt wird, sondern daß im Gegenteil eine Vermehrung der Konzentration des Rhodanammoniums selbst die günstigste Wirkung ausübt, indem schon bei viel geringerer Säurekonzentration als bei den anderen Ammonsalzen die Einwirkung von Jod auf das Rhodanid praktisch aufhört.

---

[1]) u. [2]) siehe S. 186.

[3]) Zu diesen Versuchen wurde cyankalische Jodlösung, im Liter 12,7 g J und 3,2 g KCN enthaltend, verwendet.

Die Bestimmung des Kupfers ist nun am einfachsten auszuführen, wenn nur auf das Verhältnis von Oxalat zu Oxalsäure Rücksicht genommen wird, bei welchem die Reaktion Jod-Rhodanid nicht mehr stattfindet. Die Anwesenheit von Kupfer erfordert zwar, wie oben dargelegt, keine so große Säuremenge, doch soll an diesem Verhältnis festgehalten werden, da die Kupfermenge zunächst unbekannt ist. Dieses Verhältnis bedingt auch eine größere Verdünnung der zu titrierenden Lösung, denn eine größere Menge Oxalsäure fällt aus einer komplexen Cuprioxalatlösung Cuprioxalat nach dem Schema: $Cu(C_2O_4)_2'' + H_2C_2O_4 = CuC_2O_4 + 2HC_2O_4'$. Die Abscheidung ist aber nur gering, wenn viel überschüssiges Ammoniumoxalat vorhanden ist und unterbleibt ganz beim Verdünnen. Das ausgefallene Cuprioxalat hat nur insofern eine störende Wirkung, als die beendete Oxydation des Cuprorhodanids nicht unmittelbar durch Erhalt einer völlig klaren Lösung erkenntlich ist; man kann daher auch dann, wenn es zur Abscheidung von CuC_2O_4 kommt, den Versuch zu Ende führen, da der Endpunkt der Titration nicht im geringsten an Schärfe verliert. Zu erwähnen ist noch, daß bei dem Titrationsverfahren in Gegenwart von überschüssigem Rhodanid gekocht wird, während die Lösung schwach sauer ist. Es war also darzutun, daß dieses keine Zersetzungsprodukte liefert, die Jod reduzieren. Versuche, bei denen 30 ccm $^1/_{10}$ n. Rhodanammoniumlösung 10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, nach dem Abkühlen mit 10 ccm Jodlösung versetzt und mit Thiosulfat titriert wurden, zeigten, daß keine Reduktion von Jod stattgefunden hatte.

Die folgende Tabelle 3 zeigt Kupferwerte, wie sie bei der nunmehr abgeänderten Arbeitsweise erhalten wurden. Das Verfahren unterscheidet sich von dem bei Tabelle 1 angewendeten dadurch, daß statt Ammoniumoxalat ein Gemisch gesättigter Lösungen von Ammoniumoxalat und Oxalsäure im Volumverhältnis 5:7 gebraucht und vor dem Jodzusatz das Reaktionsvolumen auf 300—400 ccm gebracht wurde. Die verwendeten Mengen der Kupfersulfatlösung wurden durch Wägung in einem Kölbchen mit Glasstöpselverschluß und Reduktion auf den luftleeren Raum gemessen.[1]) Der Kupfergehalt der Lösung wurde durch wiederholte Elektrolyse ermittelt. Elektrolysiert wurden 42,2974, 40,4610, 49,7825, 49,8952 und 50,8367 g der Lösung und gefunden 0,2442, 0,2336, 0,2874, 0,2880 und 0,2935 g Kupfer, das sind berechnet für 50 g Lösung 0,2887,

[1]) Die Wägungsfehler betragen so nur 10^{-7} g Cu.

0,2887, 0,2887, 0,2886, 0,2887 g, im Durchschnitt daher 0,2887 g Kupfer.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Angewendet $CuSO_4$-Lösung	Verbraucht[1]		Daher verblieben	Gefunden	Berechnet	Differenz
		1/10 n. J-	1/10 n. $Na_2S_3O_3$-	1/10 n. J-			
	Gramm	Lösung ccm			Gramm Kupfer[1])		
1	45,9864	46,94	5,18	41,76	0,2656	0,2655	+0,0001
2	30,1781	30,53	3,14	27,39	0,1742	0,1742	0
3	27,2680	27,53	2,77	24,76	0,1575	0,1574	+0,0001
4	26,9541	27,37	2,94	24,43	0,1554	0,1556	−0,0002
5	19,4990	20,32	2,66	17,66	0,1123	0,1126	−0,0003
6	17,3550	18,54	2,80	15,74	0,1001	6,1002	−0,0001

Die titrimetrisch erhaltenen Kupferwerte differieren gegen die elektrolytisch bestimmten also nur um einen Betrag, der innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt. Diese können im allgemeinen bei einer Restmethode — sorgfältigstes Arbeiten vorausgesetzt — mit insgesamt $\pm 0,05$ ccm entsprechend $\pm 0,00032$ g Cu angenommen werden.[2]) Tatsächlich sind die erreichten Werte noch genauer, da sich die vier Ablesefehler meist kompensieren. Als selbstverständlich sei hier hervorgehoben, daß zu den Versuchen nur durch Auswägen mit Wasser nachgeprüfte Büretten verwendet wurden.

Weitere Versuche bei einem größeren Reaktionsvolumen (bis zu 1 Liter) zeigten nur mit der Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion variable Werte.

Bei Verwendung anderer durch Kochen nicht zerstörbarer Reduktionsmittel statt schwefliger Säure, z. B. Zinnchlorür, Hydroxylamin, wie sie mit Vorteil bei Gegenwart von Eisen anzuwenden sind, tritt an Stelle des Kochens Filtration, am besten durch einen Goochtiegel, der dann samt Inhalt in den Kolben zurückgebracht wird. Das Hervortreten des Endpunktes der Titration büßt hierbei nichts an Schärfe ein.

---

[1]) Die Thiosulfatlösung war mit Jod eingestellt, das nach der Vorschrift von Treadwell gereinigt worden war. Den Berechnungen sind die Atomgewichte J = 126,97 und Cu = 63,6 zugrunde gelegt.

[2]) Hierbei sind nur die Ablesefehler ($\pm 0,01$ bis $\pm 0,015$ ccm) bei in 0,1 ccm geteilten Büretten in Betracht gezogen worden, gegen deren Summe ($\pm 0,04$ bis $\pm 0,06$ ccm) die sonstigen Fehler zu vernachlässigen sind. Nach V. Zotier (*Chem. Zentralbl.* 1919, II, 636) beträgt schon der durch doppelte Ablesung verursachte Fehler 0,05 ccm.

Es war nun naheliegend, Versuche mit dem für Kupfer spezifischen Reduktionsmittel Alkalicyanid zu machen, welches auch alle komplexen Cuprisalzlösungen reduziert und gleichzeitig stabile Cuproverbindungen gibt, so daß in diesem Falle die Anwendung von Rhodanid nicht nötig erschien.

Bei den ersten Versuchen, bei welchen ammoniakalische Cuprisalzlösung mit $^1/_2$ n. Cyankaliumlösung entfärbt, dann durch Ansäuern mit Oxalsäure Cuprocyanid gefällt wurde, zeigte sich aber, daß das grobflockig zusammengeballte Cuprocyanid nur sehr langsam mit Jod in Lösung ging und noch nach einer Stunde ungelöste Teilchen des Niederschlages vorhanden waren. Dagegen löste sich der Niederschlag leicht, solange er sich in feiner Verteilung befand. Diese feine Verteilung besteht aber nur zu Beginn des Ausfällens. Deswegen wurde versucht, das Cuprocyanid abwechselnd in kleinen Anteilen mit Oxalsäure zu fällen, dann mit Jodlösung wieder zu oxydieren, so lange, bis beim Säurezusatz kein Niederschlag mehr entstand. Dann wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Es ergaben sich aber viel zu hohe Kupferwerte. Desgleichen, wenn zu einer mit Kaliumcyanid entfärbten komplexen Cupritartratlösung überschüssige Jodlösung zugefügt und nach dem Ansäuern mit Oxalsäure der Jodüberschuß zurücktitriert wurde. Ja, in diesem Falle wurde oft gar kein überschüssiges Jod mehr zurückgemessen, wenn der Jodüberschuß nicht sehr groß war. Der Jodverbrauch war um so größer, je weniger sauer die Flüssigkeit vor dem Jodzusatz, je kleiner der Jodüberschuß und je kleiner das Reaktionsvolumen war. Richtige Kupferwerte wurden erhalten, wenn wenigstens so viel Jodlösung zugefügt wurde, um auch alles Cyanid in Jodcyan zu überführen und ziemlich angenäherte Werte, wenn bei geringem Jodüberschuß ein großes Reaktionsvolumen vorhanden war. In letzterem Falle war es gleichgültig, ob vor oder nach dem Jodzusatz dagegen wichtig, daß stets vor dem Ansäuern mit Oxalsäure stark mit Wasser verdünnt wurde.

Die nächste Tabelle 4 enthält Kupferwerte, die nach folgender Arbeitsweise erhalten wurden: Die aus einer Bürette abgelassene Kupfersulfatlösung (ihr elektrolytisch ermittelter Kupfergehalt betrug 0,1576 g in 50 ccm Lösung) wurde in einem langhalsigen Kolben mit Ammoniumoxalat bis zur Lösung des ausfallenden Niederschlages versetzt, mit $^1/_2$ n. Cyankaliumlösung entfärbt, Oxalsäure bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt und mit überschüssiger Jodlösung oxydiert; nun wurde mit Wasser auf das 15—20 fache Volumen der

angewendeten Kupfersulfatlösung verdünnt, Oxalsäure im Überschuß zugefügt und nach dem völligen Klarwerden der Flüssigkeit mit Thiosulfat titriert.

Tabelle 4.

Versuchs Nr.	Angewendet $CuSO_4$	Verbraucht		Daher verbleiben $^1/_{10}$ n. J-	Gefunden[1])		Berechnet	Differenz	
		$^1/_{10}$ n. J-	$^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-		I	II		I	II
	Lösung ccm				Gramm Kupfer				
1	50	27,73	2,79	24,94	0,1586	0,1572	0,1576	+0,0010	−0,0004
2	50	28,46	3,46	25	0,1590	0,1576	0,1576	+0,0014	0
3	40	22,46	2,58	19,88	0,1264	0,1253	0,1261	+0,0003	−0,0008
4	40	23,53	3,32	20,21	0,1285	0,1274	0,1261	+0,0024	+0,0013
5	30	17,85	2,53	15,32	0,0974	0,0965	0,0946	+0,0028	+0,0019
6	30	18,97	4,17	14,80	0,0941	0,0934	0,0946	−0,0005	−0,0012
7	20	14,59	4,65	9,94	0,0632	0,0626	0,0630	+0,0002	−0,0004
8	20	15,20	5,51	9,69	0,0616	0,0611	0,0630	−0,0014	−0,0019

Wie ersichtlich, sind die Kupferwerte zu hoch und auch bei Einstellung der Jodlösung auf Kupfer schwankend. Eine solche Methode ist daher unbrauchbar. Praktisch zu verwenden ist aber auch eine solche Methode nicht, bei der ein so großer Jodüberschuß angewendet würde, um auch alles Cyanid zu oxydieren, obzwar dann genaue Werte erhalten werden. Denn hierzu ist die ungefähr 10fache Menge Jod erforderlich, als um das Kupfer allein zu oxydieren.

Um die praktische Anwendung von Cyankalium zur Reduktion des Cuprikupfers doch zu ermöglichen — der Vorteil einer solchen Methode ist klar; es wird nur das Kupfer allein reduziert und das Reduktionsmittel braucht nicht entfernt zu werden —, war es notwendig, die Ursache des beobachteten zu großen Jodverbrauches aufzuklären.

Es wurde zunächst von der Tatsache ausgegangen, daß nur das Cyanion, nicht aber die freie undissoziierte Cyanwasserstoffsäure Cupriverbindungen reduziert. Bekannt ist, daß das elektrolytisch nicht dissoziierte Quecksilbercyanid ohne Einwirkung auf Cuprisalzlösungen ist. Folgende Versuche bestätigen die spezifische Wirkung des Cyanions:

---

[1]) Die unter I verzeichneten Werte ergeben sich theoretisch aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-n. Jodlösung, die unter II verzeichneten Werte dagegen empirisch, wenn die Jodlösung nach der gleichen Arbeitsweise auf reines Kupfer eingestellt wurde.

In einer Glasstöpselflasche wurden der Reihe nach versetzt

1. ein Gemisch von 5 ccm $CuSO_4$-, 10 ccm $(NH_4)_2C_2O_4$-, 2,5 ccm $H_2C_2O_4$- mit 5 ccm KCN- und 5 ccm J-Lösung[1]),
2. ein Gemisch von 5 ccm $CuSO_4$-, 10 ccm $(NH_4)_2C_2O_4$-, 5 ccm $H_2C_2O_4$- mit 5 ccm KCN- und 5 ccm J-Lösung,
3. ein Gemisch von 5 ccm KCN-, 10 ccm $(NH_4)_2C_2O_4$, 2 ccm $H_2C_2O_4$- mit 5 ccm $CuSO_4$, und 5 ccm J-Lösung.

Die hierauf vorgenommene Titration mit Thiosulfat ergab freies Jod: 1. 3,38 ccm, 2. 4,13 ccm, 3. 5 ccm. Im ersten Falle mit dem größten Jodverbrauch und dementsprechender Kupferreduktion finden gleichzeitig folgende Vorgänge statt:

$$2\,CN' + 2\,Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Cu^{\cdot} + (CN)_2 \qquad (I)$$

und

$$CN' + H^{\cdot} \rightarrow HCN. \qquad (II)$$

Erhöht man die Säurekonzentration, so wird infolge der vermehrten Massenwirkung der Wasserstoffionen vorwiegend die Reaktion II verlaufen, während der Umfang der durch den Vorgang I beschriebenen Kupferreduktion abnehmen wird, wie im zweiten Falle. Endlich findet, wie im dritten Falle, keine Reduktion von Kupfer trotz der geringsten Säurekonzentration[2]) statt, wenn aller Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt ist, ehe Kupfersulfatlösung hinzugebracht wird; denn die für die Reduktion erforderlichen CN'-Ionen sind durch die Reaktion II völlig verbraucht worden.

Fügt man nun zu einer mit Cyankalium entfärbten komplexen Kupfertartrat- oder -oxalatlösung Jod in geringem Überschuß, so verläuft die Oxydation nach dem Schema $Cu(CN)_4''' + 9\,J = Cu^{\cdot\cdot} + 4\,JCN + 5\,J'$. Es wird zunächst, wenn der Jodüberschuß nur für das Kupfer bemessen war, eine nur teilweise Oxydation des Kupfers stattfinden und erst beim Ansäuern mit Oxalsäure, wenn die Zersetzung des Jodcyans nach dem Schema $JCN + H^{\cdot} + J' \rightleftarrows 2\,J + HCN$ vor sich geht, wird durch das freiwerdende Jod alles Kupfer oxydiert werden. Gleichzeitig aber wird beim Ansäuern der nicht oxydierte Anteil des Cuprocyanidkomplexes zersetzt, wobei CN'-Ionen gebildet werden.[3]) Diese reagieren dann nach I und II weiter. Es

---

[1]) Die Lösungen waren die gleichen wie die in Tabelle 2 verwendeten.

[2]) In allen drei Fällen war weit mehr Oxalsäure vorhanden, um allen Cyanwasserstoff frei zu machen.

[3]) Daß sich CN'-Ionen bilden, kann durch den Versuch gestützt werden. Ich werde hierüber später berichten.

wird also Kupfer, welches durch Jod oxydiert worden war, neuerdings reduziert werden, worauf eine abermalige Oxydation durch das Jod erfolgen wird. Durch Summation der beiden Vorgänge

$$Cu^{\cdot} + J = Cu^{\cdot\cdot} + J'$$

und

$$Cu^{\cdot\cdot} + CN' = Cu^{\cdot} + CN$$

ergibt sich das Schema III $J + CN' \rightarrow J' + CN$, also ein Austausch der Ladungen von J und CN' unter Vermittlung von Cupriion, wodurch der Mehrverbrauch von Jod verursacht wird.

Je mehr Säure nun vor dem Jodzusatz zugefügt worden war, also je weitergehend die Reaktion II stattgefunden hatte, desto geringer war der Umfang der Reaktion III; je größer der Jodüberschuß war, desto mehr Cyanid wurde zu Jodcyan oxydiert, welches dann beim Ansäuern kein Cyanion, sondern undissoziierten Cyanwasserstoff lieferte, der aber ohne Einfluß auf die Reaktion III ist.

Der Einfluß großer Verdünnung vor dem Ansäuern kann durch die Dissoziationsverhältnisse erklärt werden. Während bei kleinem Reaktionsvolumen die Dissoziation der konzentriert angewendeten Oxalsäure durch ihr Neutralsalz beträchtlich vermindert wird, kommt dieser Umstand bei großer Verdünnung — Oxalsäure ist eine mittelstarke Säure — in geringerem Maße zur Geltung[1]) und die Konzentration der Wasserstoffionen hat hier offenbar einen solchen Grad erreicht, daß der Umfang der Reaktion II bedeutend wächst, während infolgedessen der Vorgang I und die von ihm abhängige Wirkung III nur in beschränktem Maße stattfindet.

Will man daher bei der Anwendung von Cyankalium als Reduktionsmittel einen großen Jodüberschuß vermeiden, so ist es notwendig, daß vor dem Jodzusatz alles komplexe Cyanid durch Säure zersetzt und nur undissoziierter Cyanwasserstoff vorhanden ist. Die schwere Oxydierbarkeit des grobflockig zusammengeballten Cuprocyanids läßt sich dadurch umgehen, daß vor dem Ansäuern Rhodanid zugefügt wird; es fällt dann nicht Cuprocyanid, sondern das vieler schwerer lösliche, aber sehr leicht oxydierbare Cuprorhodanid aus. In diesem Falle hat man wieder die Einwirkung von Jod auf Rhodanid in Betracht zu ziehen. Die Versuche Nr. 31—35 der Tabelle 2 zeigen aber, daß bei Gegenwart von Cyanwasserstoff praktisch keine Reduktion von Jod erfolgt, wie auch das Verhältnis der Konzentrationen von Oxalat zu Oxalsäure sein mag. Offenbar ist

[1]) Dagegen ist bekanntlich bei schwachen Säuren die Neutralsalzwirkung von der Verdünnung fast unabhängig.

die Jodkonzentration infolge der Reaktion $2J + HCN \rightleftharpoons JCN + HJ$ zu gering, als daß das Rhodanid in kürzerer Zeit einwirken könnte. Die Reaktionsgemische waren auch nur schwach gelbbraun gefärbt.

Nach langer Einwirkung (16 Stunden) war freilich ein Jodverbrach nachzuweisen (Versuch Nr. 36 und 37 in Tabelle 2). Verliefe die Reaktion wie bei Abwesenheit von Cyanwasserstoff, so müßte auch schon nach einer einstündigen Reaktionsdauer eine Jodreduktion festzustellen sein, da die Geschwindigkeit der Reaktion zu Beginn am größten ist. Wie Versuch Nr. 34 und 35 zeigen, war aber nach der ersten Stunde der Einwirkung kein Jodverbrauch nachzuweisen; daher kann man schließen, daß bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff die Geschwindigkeit der Reaktion Jod-Rhodanid sich nur wenig ändern wird. Die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussenden Konzentrationen lassen sich rechnerisch ermitteln. Es besteht die Beziehung $\frac{[HCN]\cdot[J_2]}{[JCN]\cdot[H^\cdot]\cdot[J']} = 1{,}4.$[1]) Hat bei Verlauf der Reaktion: $CNS' + 4J_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4'' + JCN + 8H^\cdot + 7J'$ die Konzentration von J_2 um x abgenommen, so erhält man im Nenner des Ausdruckes die Konzentrationen:

$$\left[JCN + \frac{x}{4}\right],\quad [H^\cdot + 2x] \text{ und } \left[J' + \frac{7}{4}x\right].$$

Diese Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse hat nach dem Massenwirkungsgesetze das Fortschreiten der Reaktion

$$JCN + H^\cdot + J' \longrightarrow HCN + 2J$$

zur Folge, wobei sich links die Konzentrationen um a vermindern, während rechts die Konzentrationen um den gleichen Betrag wachsen. Man hat also schließlich

$$\frac{[HCN + a]\cdot[J_2 - x + a]}{\left[JCN + \frac{x}{4} - a\right]\cdot[H^\cdot + 2x - a]\cdot\left[J' + \frac{7}{4}x - a\right]} = 1{,}4.$$

Drückt man die Konzentrationen in $^1/_{10}$ n. ccm aus, so erhält man

$$\frac{(HCN + a)\cdot(J - x + a)}{\left(JCN + \frac{x}{4} - a\right)\cdot(H^\cdot + 2x - a)\cdot\left(J' + \frac{7}{4}x - a\right)} = 0{,}00028.$$

Die Konzentration von (J) zu Beginn der Reaktion bei Versuch Nr. 37 wurde kolorimetrisch geschätzt. Die Intensität der Braunfärbung war

[1]) L. Kovách, *Z. f. phys. Chem.* 80 (1912), 107.

hier gleich derjenigen von 1 ccm einer $^1/_{10}$ n. Jodlösung im gleichen Reaktionsvolumen. Die Konzentration von (J)[1]) wurde daher gleich 1 gesetzt. Bei dem Versuch wurden angewendet 20 ccm $^1/_2$ n. = 15 ccm $^1/_{10}$ n. Cyankaliumlösung, das sind zusammen unter Berücksichtigung des Cyankaliumgehaltes der Jodlösung 20 ccm $^1/_{10}$ n. Jod- und 25 ccm $^1/_{10}$ n. Cyanidlösung. Demgemäß erhält man, wenn (J) = 1 ist, für (HCN) = 15,5, für (JCN) = 9,5, für (J') = 9,5 und (H˙) berechnet man aus

$$\frac{15{,}5 \cdot 1}{9{,}5 \cdot (\mathrm{H}^{\cdot}) \cdot 9{,}5} = 0{,}00028$$

mit 6,13. Nach Versuch Nr. 37 ist x abgerundet gleich 2 und man hat daher

$$\frac{(15{,}5 + a) \cdot (a - 1)}{(10 - a) \cdot (617 - a) \cdot (13 - a)} = 0{,}00028$$

$$\text{oder } 0{,}00028\, a^3 + 0{,}82\, a^2 + 18{,}51\, a = 37{,}96.$$

Für a erhält man $1{,}8 < a < 1{,}95$ oder $0{,}9 < (a - 1) < 0{,}95$, das heißt, am Ende von Versuch Nr. 37 ist die Konzentration (J)[2]) fast konstant geblieben, während die die Reaktion Jod-Rhodanid verzögernde Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration etwa nur halb so groß ist, wie bei Abwesenheit von Cyanwasserstoff. Letzterer bewirkt also eine fast gleich bleibende Geschwindigkeit der Reaktion Jod-Rhodanid, wenn das Rhodanid in großem Überschuß anwesend ist. Überschüssiges Rhodanid reduziert aber auch Jodcyan[3]) nach der Gleichung:

$$\mathrm{CNS'} + 3\,\mathrm{JCN} + 4\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{SO_4''} + 3\,\mathrm{J'} + 4\,\mathrm{HCN} + 4\,\mathrm{H^{\cdot}}.$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion muß aber eine ungleich viel geringere sein, als die der Reduktion von Jod durch Rhodanid, denn sonst wäre der Einfluß von Cyanwasserstoff auf letztere Reaktion nicht zu erklären.

Für die Bestimmung des Kupfers kommen aber die Ergebnisse von Versuch Nr. 36 und 37 praktisch nicht in Frage und es ergibt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rhodanid und Cyanwasserstoff die Vereinfachung, daß auf die Menge der freien Oxalsäure keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Bei den nächsten in der Tabelle 5 zusammengestellten Versuchen wurde zu der mit Cyankalium entfärbten ammoniakalischen Cuprisalzlösung immer 50 ccm $^1/_{10}$ n. Rhodanammoniumlösung zugefügt, unter Kühlhalten

---

[1]) u. [2]) Die Abhängigkeit der Konzentration $[\mathrm{J_2}]$ vom Verhältnis $\frac{[\mathrm{J_3'}]}{[\mathrm{J'}]}$ beeinflußt das relative Ergebnis der Rechnung nicht.

[3]) E. v. Meyer, *Journal f. praktische Chemie* 36 (1887), 292.

mit Oxalsäure im geringen Überschuß versetzt, worauf Jodlösung bis zum völligen Klarwerden der Flüssigkeit zugelassen und der Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert wurde. Die verwendete Kupfersulfatlösung war die gleiche wie in Tabelle 3.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Angewendet $CuSO_4$-Lösung Gramm	Verbraucht		Daher verbleiben $^1/_{10}$ n. J	Gefunden[1]		Berechnet	Differenz	
		$^1/_{10}$ n. J-	$^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-		I.	II.		I.	II.
		-Lösung ccm			Gramm Kupfer				
1	41,8629	46,12	8,37	37,75	0,2401	0,2418	0,2417	−0,0016	+0,0001
2	27,8747	29,75	4,63	25,12	0,1598	0,1609	0,1609	−0,0011	0
3	23,0417	23,96	3,22	20,74	0,1319	0,1329	0,1330	−0,0011	−0,0001
4	22,3730	22,77	2,64	20,13	0,1280	0,1290	0,1292	−0,0012	−0,0002
5	16,1058	16,49	2,00	14,49	0,0922	0,0928	0,0930	−0,0008	−0,0002
6	17,4397	19,59	3,90	15,69	0,0998	0,1005	0,1007	−0,0009	−0,0002

Die erhaltenen Kupferwerte sind demnach niedriger als die berechneten, dagegen genau, wenn die Jodlösung auf Elektrolytkupfer eingestellt wurde. Um dies zu erklären, nahm ich an, daß die Konzentration des Rhodanids nicht ausreichend war, um bei der Zersetzung des komplexen Cuprocyanids alles Kupfer als Rhodanid zu fällen. Das dann auch mitfallende, leichter lösliche Cuprocyanid unterliegt vielleicht in Gegenwart von Ammoniumoxalat teilweise der Luftoxydation. Bei Benutzung des empirischen „Kupferfaktors“ der Jodlösung sind die Werte genau, da unter gleichen Bedingungen stets der gleiche Anteil des Cuprocyanids durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Angewendet $CuSO_4$-Lösung Gramm	Verbraucht		Daher verbleiben $^1/_{10}$ n. J-	Gefunden	Berechnet	Differenz
		$^1/_{10}$ n. J-	$^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-				
		-Lösung ccm			Gramm Kupfer		
1	40,7697	45,65	8,64	37,01	0,2354	0,2354	0
2	26,2218	28,05	4,23	23,82	0,1515	0,1514	+0,0001
3	24,3120	25,96	3,90	22,06	0,1403	0,1404	−0,0001
4	21,9704	23,98	4,03	19,95	0,1269	0,1269	0
5	18 3821	19,91	3,21	16,70	0,1062	0,1061	+0,0001
6	18,1667	20,00	3,54	16,46	0,1047	0,1049	−0,0002

Wendet man aber das Rhodanid in stärkerer Konzentration an, so erhält man stets der Theorie entsprechende, mit den durch Elektrolyse ermittelten Werten übereinstimmende Resultate. Bei allen

[1]) Siehe Bemerkung 1 auf S. 191.

Versuchen in Tabelle 6 betrug der Zusatz von Rhodanammonium 1 g des festen Salzes.

Versuche, die bei Einhaltung eines größeren Reaktionsvolumens jedoch innerhalb der durch die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion gegebenen Grenzen durchgeführt wurden, ergaben ebenso genaue Resulate.

Die Konzentration des Rhodanammoniums kann noch erhöht werden, doch wird man bei einem mittleren Reaktionsvolumen die Menge von 2 g des festen Salzes nicht überschreiten. Denn viel Rhodanid hemmt die Oxydation des Cuprokupfers, und zwar um so mehr, je mehr freie Oxalsäure vorhanden ist. Das Cuprorhodanid bildet nämlich mit viel überschüssigem Alkalirhodanid lösliche Komplexe, die durch Jod nicht zu den entsprechenden Cuprirhodanidkomplexen oder zu einfachem Cuprisalz, wohl aber zu komplexen Cuprioxalat oxydiert werden können. Letzteres aber wird durch eine größere Menge Oxalsäure unter Abscheidung von einfachem Oxalat wieder zersetzt. Daher geht auch die Oxydation bei Anwesenheit von viel Rhodanid und viel freier Oxalsäure nicht von statten. Doch kann man immer durch Abstumpfen der Säure oder Zusatz von neutralem Oxalat eine rasche Oxydation erreichen. Man kann das Rhodanid auch in solcher Konzentration anwenden, daß alles Cuprosalz in Lösung bleibt, ohne eine Luftoxydation befürchten zu müssen. Die direkte Titration einer solchen Lösung mit Jodlösung allein gelingt aber nicht, da die Geschwindigkeit der Reaktion gegen Ende eine zu geringe ist.

Um eine möglichste Sparsamkeit im Jodverbrauch zu erzielen, ist zu beachten, daß während des Einfließens der Jodlösung stets gut umzuschwenken ist und daß die letzten Anteile des Niederschlages in Lösung gehen, ohne daß das überschüssige Jod besonders sichtbar zu sein braucht, da bei geringer Säurekonzentration letzteres zum größten Teile als Jodcyan gebunden ist.

Will man von der Verwendung des für die Jodlösung erforderlichen teuren Jodkaliums ganz absehen, so kann man eine cyankalische Jodlösung bereiten. Zu diesem Zwecke löst man 3 g Cyankalium in wenig Wasser und fügt 12,7 g Jod zu, welches nach kurzer Zeit in Lösung geht; dann füllt man zum Liter auf. Eine solche Lösung ist titerbeständig. Ich verbrauchte für je 25 ccm der Lösung 25,1 und 25,09 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung und nach 2 Monaten 25,1 und 25,12 ccm derselben Thiosulfatlösung. Bei einem größeren Reaktionsvolumen ist es zweckmäßig, bei jeder

Titration etwas Chlornatrium zuzusetzen, um die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion zu erhöhen. Da Jodcyan durch die gleichen Stoffe reduziert wird wie Jod, wird die Anwendbarkeit einer solchen Jodlösung eine viel allgemeinere sein.

Auf Grund der angestellten Versuche können nun folgende Arbeitsvorschriften zur Bestimmung des Kupfers gegeben werden:

a) Die schwach mineralsaure Cuprisalzlösung, die höchstens 0,28 g Kupfer enthalten soll, wird in einem Erlenmeyerkolben mit überschüssiger schwefliger Säure versetzt und verdünnte ($^1/_{10}$ n.) Rhodanammoniumlösung zugefügt, bis alles Kupfer als Cuprorhodanid ausgefällt ist. Dann kocht man den Überschuß der schwefligen Säure fort, wobei man zweckmäßig Siedesteinchen verwendet. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fügt man ein Gemisch von 5 Volumteilen konzentrierter Ammoniumoxalatlösung (im Liter 45 g $(NH_4)_2C_4O_2 \cdot H_2O$ enthaltend) und 7 Volumteilen konzentrierter Oxalsäurelösung (im Liter 120 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ enthaltend) hinzu[1]) und verdünnt mit Wasser auf 400 ccm. Nun läßt man unter Umschwenken des Kolbens $^1/_{10}$ n. Jodlösung einfließen, bis man eine klare Lösung erhält. Dann titriert man das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurück.

b) Die Cuprisalzlösung, die höchstens 0,28 g Kupfer enthalten soll, wird in einem langhalsigen Kolben[2]) ammoniakalisch gemacht und mit $^1/_2$ n. Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung versetzt. Nach dem Zufügen von 1 g Rhodanammonium wird unter Kühlhalten des Reaktionsgemisches mit konzentrierter Oxalsäurelösung angesäuert, so daß alles Kupfer als Cuprorhodanid ausfällt. Nun läßt man unter Umschwenken des Kolbens $^1/_{10}$ n. Jodlösung einfließen, bis man eine klare Lösung erhält, worauf das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert wird.[3])

Einfluß fremder Metalle.

Die unter a) angegebene Methode kann in Gegenwart aller Metalle ausgeführt werden, die sich durch schweflige Säure nicht reduzieren lassen.

---

[1]) Wenn die Flüssigkeit nur schwach mineralsauer war, genügen für 0,16 g Kupfer 120 ccm des Gemisches.

[2]) Am besten von der Form eines Meßkolbens, da man dann von der Blausäure nicht im geringsten belästigt wird.

[3]) Es ist zweckmäßig, vor Erreichung des Endpunktes mit Oxalsäure nochmals stark anzusäuern, um die Zersetzung des Jodcyans im Sinne des Vorganges $JCN + H^{\cdot} + J' \longrightarrow HCN + 2J$ zu befördern.

Dagegen läßt sich nach der Methode b) in Gegenwart aller analytisch häufiger vorkommenden Metalle arbeiten, wie dies bei den in Tabelle 7 zusammengestellten Versuchen geschehen ist. Die verwendete Kupfersulfatlösung war die gleiche wie in Tabelle 4.

Hierzu ist zu bemerken:

Bei Anwesenheit der Metalle Kadmium, Zinn^{IV}, Molybdän^{VI}, Nickel, Zink, Chrom^{III}, Aluminium, auch im Überschuß, läßt sich die Methode ohne Abänderung anwenden.

Dagegen sind in Gegenwart folgender Metalle Abänderungen erforderlich, die auch bei den Versuchen eingehalten wurden:

1. Silber. Beim Ansäuern fällt Rhodansilber aus, daß sich dann mit Jodid zu Jodsilber umsetzt. Letzteres umhüllt teilweise Cuprorhodanid; daher ist vor dem Zurücktitrieren längere Zeit kräftig durchzuschütteln, um sicher alles Cuprosalz zu oxydieren.

2. Quecksilber^{II}. Wenn beim Zufügen der Jodlösung Quecksilberjodid ausfällt, zu dessen Auflösung das vorhandene Jodkalium und Rhodanammonium nicht hinreicht, ist noch Rhodanammonium hinzuzufügen.

3. Blei. Das Ausfallen eines Bleiniederschlages wird durch eine genügende Menge Ammoniumacetat, sowie durch Verwendung von Essigsäure anstatt Oxalsäure verhindert. Man fügt zu der Metallsalzlösung Seignettesalz, macht stark ammoniakalisch, entfärbt mit Cyankalium, gibt Ammoniumrhodanid zu und säuert mit Eisessig an.

4. Wismut. Wismutniederschläge sind in Ammoniumtartrat löslich. Doch fällt beim Ansäuern auch mit Essigsäure Wismuttartrat aus. Man verfährt wie bei Blei, säuert aber mit Oxalsäure an und schüttelt vor dem Zurücktitrieren kräftig durch.

5. Arsen^{V}. Man säuert mit Essigsäure anstatt mit Oxalsäure an, um die Reaktion $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' \longrightarrow As^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J^{\cdot}$ zu verhindern.

6. Antimon^{V}. Während 5-wertiges Arsen in oxalsaurer Lösung aus Alkalijodiden Jod abscheidet, tut dies 5-wertiges Antimon nicht, vorausgesetzt, daß alles Antimon komplex gebunden ist. Um dies sicher zu erreichen, arbeitet man wie folgt: Die Metallsalzlösung wird ammoniakalisch gemacht, hierauf Ammoniumoxalat oder Natriumpyrophosphat zugefügt und erwärmt. Die abgeschiedene Antimonsäure geht hierbei vollständig unter Bildung eines Komplexes in Lösung. Nun verfährt man weiter wie bei Kupfer allein.

Tabelle 7.

Bei jedem Versuche wurden 20 ccm $CuSO_4$-Lösung angewendet, die 0,0630 g Kupfer enthielt.

Versuchs-Nr.	Anwesend waren	Verbraucht $^1/_{10}$-n. J-	Verbraucht $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$	Daher verbleiben $^1/_{10}$-n. J-	Gefunden
		– Lösung ccm			g Kupfer
1	0,05 g Ag als $AgNO_3$	12,03	2,17	9,86	0,0627
2	0,10 g „ „ „	12,83	2,99	9,84	0,0626
3	0,10 g Hg „ $Hg(NO_3)_2$	13,19	3,24	9,95	0,0633
4	0,20 g „ „ „	12,11	2,18	9,93	0,0632
5	0,18 g Pb „ $Pb(NO_3)_2$	14,09	4,18	9,91	0,0630
6	0,36 g „ „ „	14,50	4,62	9,88	0,0628
7	0,10 g Bi „ $BiCl_3$	13,66	3,75	9,91	0,0630
8	0,20 g „ „ „	14,27	4,40	9,87	0,0628
9	0,25 g „ „ „	14,96	5,10	9,86	0,0627
10	0,20 g Cd „ $Cd(NO_3)_2$	12,85	2,91	9,94	0,0632
11	0,14 g As „ Na_3AsO_4	13,13	3,18	9,95	0,0633
12	0,28 g „ „ „	13,16	3,24	9,92	0,0631
13	0,16 g Sb „ $SbCl_5$	12,79	2,89	9,90	0,0630
14	0,32 g „ „ „	12,30	2,44	9,86	0,0627
15	0,20 g Sn „ $SnCl_4$	13,01	3,10	9,91	0,0630
16	0,20 g Mo „ Na_2MoO_4	13,48	3,52	9,96	0,0633
17	0,12 g Ni „ $NiSO_4$	12,19	2,24	9,95	0,0633
18	0,12 g Co „ $Co(No_3)_2$	13,01	3,14	9,87	0,0628
19	0,18 g „ „ „	12,68	2,78	9,90	0,0630
20	0,16 g Zn „ $ZnCl_2$	13,11	3,16	9,95	0,0633
21	0,18 g Mn „ $MnCl_2$	12,12	2 18	9,94	0 0632
22	0,36 g „ „ „	12,26	2,37	9,89	0,0629
23	0,20 g Cr „ $CrCl_3$	12,37	2,41	9,96	0,0633
24	0,25 „ Al „ $AlCl_3$	12,15	2,20	9,95	0,0633
25	0,06 g Fe „ $FeCl_3$	13,40	3,51	9,89	0,0629
26	0,11 g „ „ „	12,56	2,69	9,87	0,0628
27	0,20 g „ „ „	12,77	2,90	9,87	0,0628
28	0,30 g „ „ „	14,14	4,28	9,86	0,0627
29	0,40 g „ „ „	14,83	4,93	9 80	0,0623
30	0,50 g „ „ „	14,62	4,87	9,75	0,0620
31	{0,05 g Ba „ $BaSO_4$ {0,05 g Sr „ $SrSO_4$	13,38	3,45	9,93	0,0632
32	{0,05 g Ca „ $CaCl_2$ {0,05 g Mg „ $MgCl_2$	13,59	3,73	9,86	0,0627

7. Kobalt. Komplexes Kobaltocyanid geht in wäßriger Lösung nach dem Schema

$$2\,Co(CN)_6'''' + 2\,H_2O + 2\,O = 2\,Co(CN)_6''' + 2\,OH' + H_2O_2$$

in Kobalticyanid unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd über.[1]) Daher ist nach dem Zufügen von Cyankalium zu kochen, um das Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören.

[1]) Manchot u. Herzog, *Ber.* **33** (1900), 742.

8. Mangan. Man versetzt anstatt mit Ammoniak mit Ammoniumoxalat oder Seignettesalz, um das Ausfallen von Manganohydroxyd, welches der Luftoxydation unterliegen würde, zu verhindern. Eine Autoxydation des komplexen Manganocyanids tritt nur bei einem großen Überschuß von Cyankalium ein; letzterer ist daher zu vermeiden. Eine Oxydation zu komplexem Manganioxalat durch Jod wurde nicht beobachtet.[1])

9. Eisen. Die Bestimmung verläuft ohne Störung, auch wenn ein größerer Überschuß von Cyankalium zugefügt wird. Man kann anstatt Ammoniak auch Natriumpyrophosphat oder Seignettesalz nicht aber Ammoniumoxalat anwenden. In letzterem Falle fällt während des Jodzusatzes ein dunkelbrauner Niederschlag von Kupferferricyanid aus. Wahrscheinlich geht das komplexe Ferrioxalat besonders leicht in komplexes Ferricyanid über, wenn Cyankalium zugesetzt wird. Bei Vers.-Nr. 29 u. 30 der Tabelle 7 sind zu niedrige Kupferwerte gefunden worden. Hier war infolge der großen Menge von Eisen das Reaktionsvolumen groß und die Erkennung des Farbenwechsels in der stark gelbgrünen Flüssigkeit schwierig.

10. Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Die Anwesenheit dieser Metalle erfordert die Verwendung von überschüssigem Seignettesalz anstatt Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure, wenn man das Ausfallen von Niederschlägen dieser Metalle vermeiden will. Sonst schüttelt man vor dem Zurücktitrieren gut durch.

Zusammenfassung.

A. Es wurde eine Methode angegeben, die eine jodometrische Bestimmung des Kupfers auf Grund des Vorganges $Cu^{\cdot} + J \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + J'$ gestattet. Gegenüber der gebräuchlichen jodometrischen Kupferbestimmung hat die Methode folgende Vorteile:

1. Sie ist in gleicher Weise für Cupro- wie für Cuprisalze verwendbar und gestattet eine einfache Nebeneinanderbestimmung beider Oxydationsstufen des Kupfers auch in komplexen Verbindungen desselben.

2. Das Kupfersalz kann in beliebig geringer Menge und Verdünnung vorhanden sein, denn sowohl die Reduktion durch Cyankalium als auch die Oxydation durch Jod verlaufen in jeder Verdünnung rasch.

---

[1]) Vgl. Skrabal, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 1.

3. Der Endpunkt der Titration ist schärfer, da er nicht in Gegenwart eines Niederschlages erreicht wird und kein „Nachblauen" stattfindet.

4. Die Methode ist in Gegenwart aller analytisch häufigen Metalle ausführbar.

5. Sie ist sparsamer im Jodverbrauch, da nur stets eine der Kupfermenge proportionale Menge Jod verbraucht wird. Besonders ermöglicht sie auch die Verwendung cyankalischer Jodlösung, zu deren Bereitung kein Jodkalium erforderlich ist.

B. Im Laufe der Untersuchung ergab sich Gelegenheit zu Studien über die Reaktion Jod-Rhodanid in schwachsaurer Lösung bei An- und Abwesenheit von Cyanwasserstoff.

C. Es wurde ein experimenteller Beweis erbracht, daß das Cyanion nicht aber freier Cyanwasserstoff auf Cuprisalze reduzierend wirkt.

Zum Schlusse betrachte ich es als meine Pflicht, dem Institutsvorstande Herrn Professor Dr. C. Frenzel für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, herzlichst zu danken.

Brünn, *Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1921.

Raumerfüllung und Zustandsgleichung.

Von J. J. van Laar.

Anläßlich der Untersuchungen von Rich. Lorenz über Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit möchte ich die nachfolgenden kurzen Bemerkungen machen. Man wird daraus ersehen, wie genau die neuesten Untersuchungen über die van der Waalssche Zustandsgleichung die von Lorenz gefundenen Regelmäßigkeiten und Zahlenwerte wiederzugeben im Stande sind.

Die nachfolgenden Zeilen sind schon als kurzes Kapitel in dem neuesten Buch meines verehrten Freundes[1]) aufgenommen worden, welcher mich zum schreiben desselben freundlichst aufgefordert hat.

1. Bekanntlich gibt nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung mit unveränderlichem a und b:

$$v_0 = b_0 = (b_g)_0 = 4\, m_0$$

und folglich

$$\psi_0 = \frac{m_0}{v_0} = \frac{1}{4},$$

wobei m_0 das wirkliche Volum der Molekeln und v_0 das ganze Volum bedeuten, beide beim absoluten Nullpunkt. b_g ist der Grenzwert von b auf irgendeiner Isotherme bei $v = \infty$. ψ_0 ist die Raumerfüllungszahl nach Lorenz.

Diese „Raumerfüllungszahl" würde deshalb nur bei sogenannten „idealen" Substanzen gültig sein, wobei weder a noch b Funktionen des Volums und der Temperatur sein könnten. Aber solche Stoffe bestehen in Wirklichkeit nicht. Sogar beim Helium, Neon und Wasserstoff ist b mit dem Volum veränderlich, und ferner ändert sich a und b mit der Temperatur. Schon van der Waals selbst[2]) hat seine ursprüngliche Zustandsgleichung für den Fall erweitert,

---

[1]) Rich. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig, Leopold Voß, 1921.

[2]) Van der Waals, Berichte d. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1912—1913, S. 800, 947 und 1074. Später zusammengefaßt in „Weiteres über die Zustandsgleichung der Gase". Leipzig 1913.

daß die Größe b mit dem Volum veränderlich sei; und ich habe etwas später diese Betrachtungen erweitert und verallgemeinert.[1]) Es ergeben sich alsdann andere Verhältnisse für die kritischen Größen und ich habe u. a. gefunden, daß die verschiedenen Größen sich schließlich alle in einer einzigen Größe γ ausdrücken lassen. Diese Größe hat die Bedeutung eines reduzierten Richtungskoeffizienten der geraden Linie, welche in einem D/T-Diagramm die kritische Dichte D_k mit dem Punkte $\frac{1}{2} D_0$ bei $T = 0$ verbindet. Da also

$$\frac{D_k - \frac{1}{2} D_0}{D_k} = -\gamma \frac{T_k - 0}{T_k}$$

ist, so wird

$$-\gamma = 1 - \tfrac{1}{2} d_0 \,, \tag{1}$$

wenn

$$d_0 = \frac{D_0}{D_k}$$

die reduzierte Dichte beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Bei idealen Stoffen, wo

$$d_0 = \frac{D_0}{D_k} = \frac{v_k}{v_0} = \frac{3\, b_k}{b_0} = 3$$

ist, wird

$$\gamma = \tfrac{1}{2} = 0{,}5 \,.$$

Aber schon beim Argon ist

$$\gamma = 0{,}75$$

und bei allen „gewöhnlichen“ Stoffen liegt γ in der Nähe von

$$\gamma = 0{,}9 \,.$$

Die Größe d_0 ist dann

$$d_0 = 3{,}8 \,.$$

Die Beziehung (1) ist natürlich eine allgemeingültige Identität. Unter Beachtung von

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = 0 \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{d^2 p}{d v^2}\right)_t = 0$$

in Verbindung mit den aus

$$b = f(v)$$

[1]) J. J. van Laar, Berichte d. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1911—1912, S. 367, 445, 608, 777, 923, 1229 und 1433. Ebenda 1914, S. 793, 885, 1093 und 1303. Siehe auch die kurze Zusammenfassung der letztgenannten Abhandlungsreihe in der *Z. anorg. u. allg. Chem.* **104** (1918), 57, und die Erweiterung in dem *Recueil des Trav. Chim. des Pays Bas* **1920**, 215 und 371; weiter *Journ. de Chim. Phys.* **1919**, 266 u. folgende.

hervorgehenden Größen b_k' und b_k''

$$\left(\text{d. h. } \left(\frac{d\,b}{d\,v}\right)_t \text{ und } \left(\frac{d^2 b}{d\,v^2}\right)_t \text{ bei } T_k\right)$$

findet man aber die neuen Beziehungen, wenn noch

$$\frac{b_k}{b_0} = 2\gamma \tag{2}$$

gesetzt wird[1]), eine Annahme, die ich in allen Fällen als zutreffend gefunden habe. Diese neuen Beziehungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{v_k}{b_k} = \frac{1+\gamma}{\gamma} \\ s &= \frac{R\,T_k}{p_k v_k} = \frac{8\gamma}{1+\gamma} \\ r\,s &= 8 \end{aligned}\right\}, \tag{3}$$

Weiter ergibt sich

$$f_k = \left(\frac{T\,dp}{p\,dt}\right)_k = 8\gamma \tag{4}$$

und schließlich

$$\left.\begin{aligned} R\,T_k &= \frac{8}{27}\,\lambda\,\frac{a_k}{b_k} \\ p_k &= \frac{8}{27}\,\lambda\,\frac{a_k}{b_k} \end{aligned}\right\}, \tag{5}$$

wobei

$$\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1}\left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right)^2$$

ist.

Die Größe λ ist stets in der Nähe von 1. Bei $\gamma = \frac{1}{2}$ (ideale Stoffe) ist $\lambda = 1$; bei $\gamma = 0{,}9$ (gewöhnliche Sloffe) wird $\lambda = 0{,}977$; sogar bei $\gamma = 1$ („Grenzstoffe" mit hoher kritischer Temperatur) findet man für λ noch den Wert $^{27}/_{28}$. Daher bleiben die Ausdrücke für RT_k und p_k bei veränderlichem b fast die nämlichen, wie bei idealen Stoffen mit konstantem b. Aber die anderen Größen werden stark abgeändert; so findet man für $r = \frac{v_k}{b_k}$ bei idealen Stoffen ($\gamma = \frac{1}{2}$) den bekannten Wert 3, aber bei Argon ($\gamma = 0{,}75$) schon $2^1/_3$, und bei gewöhnlichen Stoffen ist dieser Wert auf

---

[1]) Durch die Einführung der Größe γ und der Beziehung $b_k : b_0 = 2\gamma$ werden die Differentialquotienten b_k' und b_k'' festgelegt. Man findet für dieselben jetzt $b_k' = \frac{(2\gamma - 1)^2}{4\gamma(1+\gamma)}$ und $\frac{v_k\,b_k''}{1 - b_k'} = -\frac{2\gamma - 1}{2\gamma}$, welche Größen also gleich Null werden für $\gamma = 0{,}5$.

$2^1/_9 = 2{,}11$ herabgesunken. Bei Grenzstoffen ($\gamma = 1$) wird r sogar nur gleich 2. Auch s ist stark veränderlich. Von $8/3 = 2{,}67$ bei idealen Stoffen bis 3,79 bei gewöhnlichen Stoffen[1]) und 4 bei Grenzstoffen. Ebenso f_k, das sich von 4 bis 7,2 (auch 8) verändert, während das Verhältnis b_k/b_0 von 1 bis 1,8 (auch 2) sich erhöht.

2. Wenden wir uns jetzt den Raumerfüllungsverhältnissen zu.

Wenn $b = f(v)$ ist, so wird b_k nicht $(b_g)_k$ gesetzt werden können.

Nun habe ich gefunden, daß

$$b_k = \frac{(b_g)_k}{1 + \varepsilon T_k}$$

ist, wo ε eine Größe ist, die sich von etwa 0,00054 (bei Stoffen mit niedrigen kritischen Temperaturen) bis 0,00043 (bei Stoffen mit höheren Werten von T_k) verändert. Da weiter die Größe γ mit T_k zusammenhängt durch die ebenfalls von mir (1914) gefundene Beziehung

$$2\gamma - 1 = 0{,}038\sqrt{T_k}, \tag{6}$$

so wird bei Stoffen mit nicht allzu niedrigen kritischen Temperaturen

$$\varepsilon T_k = \frac{0{,}00043}{0{,}001444}(2\gamma - 1)^2 = 0{,}3\ (2\gamma - 1)^2$$

werden, so daß mit $(b_g)_k = 4m_k$ sich ergibt

$$b_k = \frac{4m_k}{1 + 0{,}3\ (2\gamma - 1)^2}.$$

Da nach (2) $b_k = 2\gamma b_0$ ist, so findet man

$$\frac{m_k}{b_0} = \frac{1}{2}\gamma\ (1 + 0{,}3\ [2\gamma - 1]^2).$$

Das wirkliche Volum der Molekeln wird bei der kritischen Temperatur etwas geringer sein als beim absoluten Nullpunkt, da die Molekeln durch die Zusammenstöße etwas eingedrückt werden; daher wird m_k stets etwas geringer sein als m_0. Man hat daher schließlich ($b_0 = v_0$ gesetzt):

$$\psi_0 = \frac{m_0}{v_0} \gtreqless \frac{1}{2}\gamma\ (1 + 0{,}3\ [2\gamma - 1]^2). \tag{a}$$

Dies ist die ganz allgemeine Formel für die Raumerfüllung.

[1]) Man beachte die angenäherte Gleichheit der beiden Größen $d_0 = 2(1+\gamma)$ und $s = 8\gamma : (1+\gamma)$. Für $\gamma = 1/_2$ ist $d_0 = 3$, $s = 2^2/_3$. Aber für $\gamma = 0{,}9$ ist $d_0 = 3{,}80$, $s = 3{,}79$; und bei $\gamma = 1$ sind d_0 und s identisch gleich 4.

Dieselbe ergibt für ideale Stoffe ($\gamma = \frac{1}{2}$)

$$\psi_0 = 0{,}25\,.$$

Beim Argon ($\gamma = 0{,}75$) erhält man ungefähr

$$\psi_0 = 0{,}375 \cdot 1{,}075 = 0{,}40\,.$$

Bei allen gewöhnlichen Stoffen ($\gamma = 0{,}9$) ergibt sich

$$\psi_0 = 0{,}45 \cdot 1{,}192 = 0{,}54\,.$$

Letzterer Wert kann wegen $m_k < m_0$ etwas größer sein; er steht nach LORENZ (S. 45) in Übereinstimmung mit der Berechnung nach REINGANUM und BERTHELOT.

Bei Grenzstoffen, d. h. solchen mit sehr hoher kritischer Temperatur (große Atomzahlen) wird mindestens oder noch höher

$$\psi_0 = 0{,}5 \cdot 1{,}3 = 0{,}65.$$

Wie ersichtlich, findet man also bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit von b mit dem Volum — anstatt des Wertes $\psi_0 = 0{,}25$ aus der VAN DER WAALSschen Gleichung — Zahlenwerte, welche zwischen 0,25 und 0,65 liegen, und die sich meist in der Nähe von 0,54 bis 0,65 befinden. Dies stimmt in der Tat vorzüglich mit den von R. LORENZ berechneten Werten für die Raumerfüllungszahlen der verschiedenen Ionen überein (s. S. 98).

Die empirische Formel von LORENZ (S. 84 seines Buches)

$$\psi_0 = \frac{[123{,}1\ (0{,}012 + 0{,}00066\,z)]^3}{5\,z} = 0{,}6444\ \frac{(1 + 0{,}055\ z)^3}{z},$$

welche immerhin nur an einem speziellen Fall, nämlich an den einwertigen organischen Kationen abgeleitet ist, und worin z die Zahl der die Molekel (das Ion) bildenden Atome bedeutet, gibt die Verhältnisse nicht so gut wieder, wie obige Formel (a). Für $z = 1, 2, 3$ usw. gibt die Formel von LORENZ zu hohe Werte.[1] Bei $z = 9$ geht sie durch ein Minimum ($\psi_0 = 0{,}24$), und erst dann steigt ψ_0 an bis etwa 0,68 bei $z = 50$.

Bei der kritischen Temperatur findet man nun leicht:

$$\psi_k = \frac{m_k}{v_k} = \frac{1}{2}\gamma\ (1 + 0{,}3\ [2\gamma - 1]^2) \cdot \frac{v_0}{v_k},$$

oder da $v_k : v_0 = d_0$ nach (1) $= 2\ (1 + \gamma)$ ist:

$$\psi_k = \frac{1}{4}\,\frac{\gamma}{1 + \gamma}\ (1 + 0{,}3\ [2\gamma - 1]^2). \qquad (b)$$

[1]) Vgl. die Figur auf S. 81 seines Buches.

Dies ergibt für ideale Stoffe ($\gamma = \frac{1}{2}$) . . . $\psi_k = \frac{1}{12} = 0{,}083.$

Und für gewöhnliche Stoffe ($\gamma = 0{,}9$) . . . $\psi_k = \frac{1}{7{,}1} = 0{,}141.$

Letzteres steht wiederum völlig in Übereinstimmung mit dem Reinganumschem Wert (S. 45 l. c.).

Für Grenzstoffe ($\gamma = 1$) ergibt sich $\psi_k = \frac{1}{6{,}2} = 0{,}1625.$

***Tavel sur Clarens** (Schweiz), im Sommer 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1921.

Über die Konstitution einiger Ferrichlorid(-rhodanid, -nitrat)-Verbindungen mit Pyridin (Chinolin).

Von R. F. Weinland und A. Kissling.

Allgemeiner Teil.

Im Jahre 1914 beobachtete der eine von uns gemeinsam mit G. Pfänder[1]), daß bei der Einwirkung von Pyridin in äthylalkoholischer Lösung auf wasserfreies Eisenchlorid, sowie bei der Einwirkung von Pyridin allein auf wasserfreies Eisenchlorid eine Reihe von Verbindungen entsteht, welche rein stöchiometrisch als Verbindungen von Eisenchlorid, bzw. Eisenoxychlorid, mit Pyridin erscheinen; eine von ihnen enthält eine Methoxylgruppe. Es sind die folgenden:

II.[2]) $2\,FeCl_3 \cdot 3\,ClH \cdot 3\,Py$[3]), gelbgrüne Prismen.
IX. $FeCl_3 \cdot NO_3H \cdot 2\,Py$, gelbbraune Prismen.
XI. $2\,FeCl_3 \cdot 3\,Py$, sattbraune, unregelmäßig sechseckige Tafeln.
XII. $FeCl_2(OH) \cdot 2\,Py$, granatrote, dicke Kristalle.
XIII. $FeCl_2(OH) \cdot 2\,Py$, gelbbräunlich gefärbtes Kristallpulver.[4])
XV. $FeCl_3 \cdot 4\,Py$, tiefrote Kristalle.

Von diesen hatten Costachescu und Spacu[5]) Nr. II, XI und XV etwa gleichzeitig beobachtet, ferner hatte Scholtz[6]) eine Reihe von gelben Eisensalzen, vom Typus Nr. II, dargestellt.

Man bekommt

den Körper Nr. II aus Eisenchlorid-hexahydrat und Pyridin in bestimmten molekularen Gewichtsmengen aus stark salzsaurer Lösung (Einzelheiten s. im Versuchsteil);

---

[1]) Unveröffentlichte, im Tübinger Chemischen Laboratorium ausgeführte Untersuchung.

[2]) Die sprungweise Numerierung der Salze rührt von der systematischen Einreihung der Verbindungen her.

[3]) $Py = C_5H_5N$.

[4]) Diese Verbindung erwies sich als methoxylhaltig (s. S. 211).

[5]) *Chem. Zentralbl.* 1912, I, 1972; 1914, I, 2141.

[6]) *Arch. Pharm.* 247 (1909), 534.

den Körper Nr. IX aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid, Pyridin und Lithiumnitrat in bestimmter Menge in absolutem Alkohol;

den Körper Nr. XI aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid und Pyridin in bestimmter Menge in absolutem Alkohol;

den Körper Nr. XII aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid und wesentlich mehr Pyridin in absolutem Alkohol;

den Körper Nr. XIII aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid und Pyridin in Methylalkohol;

den Körper Nr. XV aus Lösungen von wasserfreiem Eisenchlorid in Pyridin.

Da die Konstitution dieser Verbindungen damals nicht aufgeklärt worden war, wandten wir uns dieser Aufgabe zu.

Der Übersicht halber stellen wir zunächst die bei dieser Untersuchung aufgefundenen neuen Verbindungen zusammen. Es sind einmal einfache Halogeno-, bzw. Halogeno-nitrato-Salze, die also ein komplexes, lediglich aus Eisen und Chlor, bzw. Eisen, Chlor und Nitratoresten bestehendes Anion enthalten:

I. $FeCl_3 \cdot ClH \cdot Py$, hellgelbe Nadeln.[1])

III. $FeCl_3 \cdot 2(ClH \cdot NC_9H_7)$, olivgrüne Kristalle von rhomboedrischem Aussehen (Chinolinsalz).

IVa. $FeCl_3 \cdot (ClH \cdot Py) \cdot (NO_3H \cdot Py)$, blaßgelbe Nudeln.

IVb. $FeCl_3 \cdot (ClH \cdot NC_9H_7) \cdot (NO_3H \cdot NC_9H_7)$, blaßgelbe Nadeln (Chinolinsalz).

V. $2\,FeCl_3 \cdot 5(ClH \cdot Py)$, gelbgrüne, rautenförmige, hygroskopische Blättchen.

VI. $FeCl_3 \cdot 3(ClH \cdot Py)$, gelbgrüne, rautenförmige, hygroskopische Blättchen.

Es folgt sodann eine Gruppe von Verbindungen, die durch orange Farbe ausgezeichnet sind, und die sich von der vorhergehenden durch einen Mehrgehalt an Pyridin unterscheidet:

VII. $2\,FeCl_3 \cdot 3(ClH \cdot Py) \cdot Py$, hellorangefarbiges Kristallpulver.

VIII. $2\,FeCl_3 \cdot 2(ClH \cdot Py) \cdot 2\,Py$, quadratische Blättchen, häufig in warzenförmigen, orangefarbigen Aggregaten.

X. $2\,FeCl_3 \cdot (ClH \cdot Py) \cdot 3\,Py$, orangefarbige, warzenförmige Aggregate mit bräunlichem Farbton.

---

[1]) Ein analoges Chinolinsalz hatte früher schon Borsbach dargestellt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 433. Das Salz wurde auch schon von Costachescu und Spacu erhalten, *Chem. Zentralbl.* **1912**, I, 1972.

Die Salze der nächsten Gruppe, von der die bereits oben angeführte Verbindung Nr. XI der Hauptvertreter ist, sind teils braun, teils gelbbraun, teils dunkelrot gefärbt; sie sind chlorärmer, als die vorhergehenden, und zwar enthalten sie auf ein Eisenatom nie mehr als 3 Chloratome, manche an Stelle von einem Chloratom eine Hydroxyl-, bzw. Methoxylgruppe; bei einem sind sämtliche Chloratome durch Rhodanreste ersetzt:

XIII. $FeCl_2(OH) \cdot FeCl_2(OCH_3) \cdot 4\,Py$, gelbbräunliches Kristallpulver.[1])

XIV. $Fe(CNS)_2(OH) \cdot Fe(CNS)_2(OCH_3) \cdot 4\,Py$, dunkel karminrotes Kristallpulver.

Bei der Erörterung der Konstitution aller dieser Verbindungen gehen wir von denjenigen, die reine Halogenosalze vorstellen, aus.

Über die Konstitution des Salzes Nr. I kann kein Zweifel bestehen, es enthält ein Tetrachloro-ferri-anion:

$$\text{I.} \qquad FeCl_3 \cdot ClH \cdot Py = [FeCl_4]\,H \cdot Py.$$

Pyridinium-tetrachloro-ferriat

Dagegen bedarf die Konstitution des Salzes Nr. II der Erörterung. Zunächst erscheint es als eine Doppelverbindung von einem Molekül Pyridinium-tetra-chloro-ferriat mit einem Molekül Pyridinium-penta-chloro-ferriat:

$$2\,FeCl_3 \cdot 3\,(ClH \cdot Py) = [FeCl_4]\,H \cdot Py + [FeCl_5]\,H_2 \cdot Py_2\,.$$

Diese Verbindung ist unter allen diesen Halogenosalzen am leichtesten zugänglich, man bekommt sie unter den verschiedensten Umständen.

Nach den heutigen Anschauungen der Komplexchemie gibt es aber derartige Verbindungen mehrerer einzelner Moleküle nicht, vielmehr werden sie in ein Molekül zusammengefaßt. Dies kann in diesem Fall nicht anders geschehen, als durch Annahme eines mehrkernigen komplexen Anions:

$$[FeCl_4]\,H \cdot Py + [FeCl_5]\,H_2 \cdot Py_2 =$$

$$\text{II.} \quad \left[\begin{matrix} Cl\diagdown & & \diagup Cl\diagdown & & \diagup Cl \\ Cl - & Fe & \leftarrow Cl \rightarrow & Fe & \leftarrow Cl \\ Cl\diagup & & \diagdown Cl\diagup & & \diagdown Cl \end{matrix}\right] H_3 \cdot Py_3$$

Tripyridinium-μ-trichloro-hexachloro-diferriat

In diesem mehrkernigen Anion bekommen die beiden Eisenatome die mit größter Häufigkeit auftretende Koordinationszahl 6;

---

[1]) Diesen Körper hatte bereits G. Pfänder dargestellt, aber seine richtige Zusammensetzung noch nicht ermittelt (s. S. 209).

zahlreiche Chlorosalze enthalten zudem ein derartiges mehrkerniges Anion.[1])

Dem nächsten Halogenosalz Nr. III würde, wenn man es einkernig formulieren wollte, ein Pentachloro-anion mit der Koordinationszahl 5 des Eisens zugrunde liegen; indessen ist die Koordinationszahl 5 überhaupt noch unsicher, und es ist stets vorzuziehen, sie bei der Formulierung einer Verbindung zu vermeiden. Wir formulieren deshalb auch dieses Salz mit einem mehrkernigen Anion, wodurch es dem vorhergehenden hart an die Seite gestellt wird:

$$2\,([FeCl_5]\,H_2 \cdot (C_9H_7N)_2) =$$

$$\text{III.}\quad \left[\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array} > Fe < \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} > Fe < \begin{array}{r} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right] H_4 \cdot (C_9H_7N)_4 .$$

Tetrachinolinium-μ-dichloro-oktachloro-diferriat

Auch hierbei haben die beiden Eisenatome die Koordinationszahl 6.

Ebenso muß auch den beiden Salzen Nr. IVa und Nr. IVb, welche auf ein Eisenatom vier Chloratome und einen Salpetersäurerest enthalten, das analoge mehrkernige Anion zugeschrieben werden:

$$2\,(FeCl_3 \cdot (ClHPy) \cdot (NO_3H \cdot Py)) =$$

$$\text{IVa.}\quad \left[\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ O_3N \end{array} > Fe < \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} > Fe < \begin{array}{r} Cl \\ Cl \\ Cl \\ NO_3 \end{array}\right] H_4 \cdot Py_4 .$$

Tetrapyridinium-μ-dichloro-hexachloro-dinitrato-diferriat

Das analoge Chinolinsalz Nr. IVb ist natürlich ebenso konstituiert.

Man kennt vom Eisen allerdings bis jetzt keine reinen Nitratoanionen; auch diesbezügliche Versuche unsererseits blieben erfolglos; indessen beobachteten wir, daß diese Salze Nr. IVa und IVb sich sehr leicht bilden, und daß die Farbe der reinen Chloro-ferrianionen durch den Eintritt der Salpetersäurereste aufgehellt wird.

Und endlich muß auch das Salz Nr. V, in welchem auf zwei Eisenatome 11 Chloratome kommen, mehrkernig formuliert werden, wodurch die Koordinationszahl 6 abermals erhalten bleibt:

$$2\,FeCl_3 \cdot 5\,(ClH \cdot Py) =$$

$$\text{V.}\quad \left[\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array} \equiv Fe - Cl - Fe \equiv \begin{array}{r} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right] H_5 \cdot Py_5 .$$

Pentapyridinium-μ-chloro-dekachloro-diferriat

[1]) Siehe Weinland, Komplexverbindungen, Seite 365.

Dagegen stellt das halogenreichste Salz mit dem Verhältnis 1 Eisen zu 6 Chlor wieder ein einkerniges Salz dar, bei dem auch die letzte Brückenbindung aufgehoben wurde:

$$\text{VI.}\quad FeCl_3 \cdot 3(ClH \cdot Py) = [FeCl_6]H_3 \cdot Py_3.\text{[1]}$$

Tripyridinium-hexachloro-ferriat

Von diesen Halogenosalzen, besonders von dem mehrkernigen Salz Nr. II $[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_3$ aus, gelangt man zu der zweiten obengenannten Gruppe orangefarbiger Salze, indem man darauf entweder in alkoholischer Lösung Pyridin einwirken läßt, oder das Salz mit Pyridin unter Äther zerreibt.

Das erste Salz von diesen, Nr. VII, enthält auf 2 Eisenatome 9 Chloratome, wie der Ausgangskörper, aber im Gegensatz zu diesem, statt 3 Molekülen Pyridin 4.

Man könnte zunächst denken, daß es sich bei ihm um ein anomales Pyridinsalz handelt, d. h. um ein solches, das an Stelle von 3 Pyridinmolekülen im Kation 4 enthält:

$$[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_4.$$

Derartige anomale Ammoniumsalze sind mehrfach bekannt, z. B. gibt es auch ein solches Chinolinhydrochlorid:

$$ClH \cdot (NC_9H_7)_2.$$

Man nimmt dabei bekanntlich an, daß ein Wasserstoffatom der Säure 2 Chinolinmoleküle durch Nebenvalenzen bindet:

$$Cl[H::::(NC_9H_7)_2].$$

Gegen diese Auffassung eines anomalen Pyridinsalzes spricht aber, daß die Farbe des Salzes eine völlig neue ist, und deshalb muß man vielmehr annehmen, daß dieses Pyridinmolekül in das mehrkernige Anion des Salzes Nr. II (S. 211) eingetreten ist, wobei eine Chlorbrückenbindung aufgelöst wird:

$$[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_3 + Py =$$

$$\text{VII.}\quad \left[\begin{array}{l}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{array}\!>\!Fe\!<\!\begin{array}{c}Cl\\Cl\end{array}\!>\!Fe\!<\!\begin{array}{l}Py\\Cl\\Cl\\Cl\end{array}\right] H_3 \cdot Py_3.$$

Tripyridinium-μ-dichloro-heptachloro-pyridin-diferriat

Auf Grund dieser Vorstellung lassen sich auch die anderen orangefarbigen Salze, sowie die Gruppe des braunen Körpers Nr. XI

[1] Ein solches Hexachloro-ferri-anion ist nicht gerade häufig, man kennt ein Caesiumsalz von ihm: $[FeCl_6]Cs_3 + H_2O$. P. T. Walden, *Z. anorg. Chem.* 7 (1894), 331.

befriedigend erklären, während man mit der Annahme anomaler Pyridinsalze nicht durchkommt.

Das nächste orangefarbige Salz Nr. VIII mit dem Verhältnis 2 Fe : 8 Cl : 4 Py muß hiernach so aufgefaßt werden, daß durch den Eintritt eines Moleküls Pyridin aus dem Kation des vorhergehenden Salzes Nr. VII in das Anion ein Molekül Chlorwasserstoff abgespalten wurde:

$$[Fe_2Cl_9 \cdot Py]H_3 \cdot Py_3 =$$

$$\text{VIII.} \quad \left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} > Fe < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > Fe < \begin{matrix} Py \\ Py \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right] H_2 \cdot Py_2 + HCl.$$

Dipyridinium-μ-dichloro-hexachloro-dipyridin-diferriat

Analog ist das von G. Pfänder erhaltene salpetersäurehaltige Salz Nr. IX zu formulieren, wobei an Stelle von zwei Chloratomen zwei Nitratoreste treten:

$$\text{IX.} \quad [Fe_2Cl_6(NO_3)_2 \cdot Py_2]H_2 \cdot Py_2$$

Dipyridinium-μ-dichloro-tetrachloro-dinitrato-dipyridin-diferriat

Das dritte orangefarbige Salz Nr. X, mit dem Verhältnis 2 Fe : 7 Cl : 4 Py, ist aus dem Salz Nr. VIII entstanden, indem sich wiederum 1 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten hat, wodurch ein weiteres Mol. Pyridin zum Eintritt in das Anion veranlaßt wurde:

$$[Fe_2Cl_8 \cdot Py_2]H_2 \cdot Py_2 =$$

$$\text{X.} \quad \left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} > Fe < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > Fe < \begin{matrix} Py \\ Py \\ Py \\ Cl \end{matrix}\right] H \cdot Py + HCl.$$

Pyridinium-μ-dichloro-pentachloro-tripyridin-diferriat

Die Bindung aller dieser eingetretenen Pyridinmoleküle an ein und dasselbe Eisenatom ist wegen der konsequenten Formulierung aller folgenden Verbindungen nötig.

Bei der Konstitutionserörterung der Verbindungen der dritten Gruppe steht der sattbraune Körper Nr. XI an erster Stelle; für ihn kommen mehrere Konstitutionsformeln in Betracht. Er kann entweder ein Nichtelektrolyt sein, oder aus komplexem Kation und Anion bestehen. Das erstere kommt nicht in Frage, da seine $^1/_{100}$ molekularnormale Lösung in absolutem Alkohol auch bei 0°, bei welcher Temperatur eine etwaige Hydrolyse klein sein müßte, eine ganz erhebliche elektrische molekulare Leitfähigkeit zeigt, die sogar größer ist, als die einer entsprechenden Lösung von $^1/_{100}$ n. Silbernitrat in absolutem Alkohol.

Die möglichen Konstitutionsformeln bei einkernigem komplexem Anion und Kation wären folgende:

$$\left[Fe{}^{Py_3}_{Cl_2}\right]\left[FeCl_4\right]; \quad \left[Fe{}^{Py_2}_{Cl_2}\right]\left[Fe{}^{Py}_{Cl_4}\right]; \quad \left[Fe{}^{Py_3}_{Cl}\right]\left[FeCl_5\right].$$
1. 2. 3.

Um ein solches komplexes Kation oder Anion, sei es einkernig, wie die obigen, oder mehrkernig, siehe unten, nachzuweisen, suchten wir es anderwärts an ein bekanntes Gegenion zu binden. Dies gelang aber nicht. Hierbei bestehen nämlich gewisse Schwierigkeiten, deren größte die ist, daß ein Teil dieses Salzes selbst durch die in absolutem Alkohol noch vorhandenen kleinen Wassermengen hydrolysiert wird.[1] Ferner ist man in der Auswahl der in Alkohol löslichen Salze sehr beschränkt. Endlich geben manche Säuren, wie Pikrinsäure und Überchlorsäure, schwerlösliches Pyridinpikrat, bzw. -perchlorat, da dieses Eisensalz auch in alkoholischer Lösung sehr labil ist. Ebenso sind die Chloratome in den komplexen Anionen oder Kationen nicht sehr fest gebunden, denn selbst in absolut alkoholischer Lösung wird durch alkoholisches Silbernitrat sogleich das gesamte Chlor gefällt.

Wir leiten daher die Konstitution dieses braunen Salzes auf andere Weise ab. Es steht nämlich, wie wir fanden, mit den orangefarbigen in nahem genetischen Zusammenhang. Man erhält es aus diesen, wenn man sie aus viel absolutem Alkohol umzukristallisieren versucht, und umgekehrt entstehen die orangefarbigen aus dem braunen, wenn man in konzentriert alkoholischer Lösung Pyridinhydrochlorid hinzufügt:

$$2\,FeCl_3 \cdot 1\,(HCl \cdot Py) \cdot 3\,Py \underset{\text{in konzentrierter Lösung}}{\overset{\text{in verdünnter Lösung}}{\rightleftarrows}} 2\,FeCl_3 \cdot 3\,Py + HClPy.$$

Folglich muß auch die Konstitution des braunen aus derjenigen des letzten orangefarbigen, ihm in der Zusammensetzung am nächsten stehenden Salzes ableitbar sein. Die Konstitution von diesem ist aber, wie wir oben gesehen haben, die folgende:

$$\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}>Fe<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>Fe<\begin{matrix}Py\\Py\\Py\\Cl\end{matrix}\right] H \cdot Py.$$

[1] Umkristallisieren aus absolutem Alkohol ist aus diesem Grunde nur mit großem Verlust möglich, s. auch unten S. 228.

Der braune ist aus ihm dadurch entstanden, daß ein Molekül Pyridinhydrochlorid ausgetreten ist. Man wird nicht daran zweifeln können, daß es das Pyridin des Kations ist, welches mit einem Chloratom des Anions sich als Pyridinhydrochlorid abgespalten hat. Dies könnte zu einem Nichtelektrolyten führen:

$$\left[\begin{array}{l} Cl\searrow \qquad \swarrow Cl \searrow \qquad \swarrow Py \\ Cl\rightarrow Fe \leftarrow Cl \rightarrow Fe \leftarrow Py \\ Cl\nearrow \qquad \nwarrow Cl \nearrow \qquad \nwarrow Py \end{array}\right].$$

Da aber das braune Salz den elektrischen Strom leitet (s. oben S. 214), kommt diese Konstitution nicht in Frage, vielmehr muß es aus Anion und Kation bestehen.

Hierfür würde, wenn man von der Konstitution der orangefarbigen Salze ausgeht, in erster Linie die obige Formel 1 (S. 215) in Betracht kommen, indessen enthält diese ein Kation, dessen Eisenatom die Koordinationszahl 5 aufweisen würde.

Da Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 unwahrscheinlich sind, halten wir es daher für richtiger, das Molekül des braunen Körpers zu verdoppeln. Dadurch bekommt man ein zweikerniges Kation mit der Koordinationszahl 6 des Eisens, während das Anion $[FeCl_4]^-$ erhalten bleibt (vgl. die Formel des orangefarbigen S. 215):

$$2\left[Fe{}^{Py_3}_{Cl_2}\right]\left[FeCl_4\right] =$$

$$\text{XI.}\quad \left[\begin{array}{l} Py\searrow \qquad\qquad\qquad \swarrow Py \\ Py\rightarrow Fe \lessdot {}^{Cl}_{Cl} \gtrdot Fe \leftarrow Py \\ Py\nearrow \qquad\qquad\qquad \nwarrow Py \\ Cl\nearrow \qquad\qquad\qquad \nwarrow Cl \end{array}\right][FeCl_4]_2.$$

Hexapyridin-μ-dichloro-dichloro-diferri-di-(tetrachloro-ferriat)

Daß dieses Anion in der Verbindung enthalten ist, kann man auch daraus schließen, daß sie in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Salz Nr. I, $[FeCl_4]H \cdot Py$, unverändert wieder auskristallisiert.

Hiermit ist der genetische Zusammenhang der orangefarbigen Salze mit dem braunen auch in der Konstitution zum Ausdruck gebracht, insofern beide mehrkernige Komplexe enthalten. Diese stehen einander sehr nahe, obgleich der Komplex in den orangefarbigen Salzen ein Anion und der im braunen ein Kation ist. Es entsteht so eine fortlaufende Reihe von dem gelbgrünen Chlorosalz Nr. II über die Orangefarbigen bis zum braunen.

Die Konstitution der nachfolgenden Verbindungen läßt sich am besten in konsequenter Fortführung dieser Anschauungen ableiten.

Die Entstehung der Verbindung Nr. XII aus dem braunen Körper Nr. XI, die G. Pfänder aus äthylalkoholischer Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid mit viel Pyridin erhielt, denken wir uns demgemäß folgendermaßen: Durch Zusatz von viel Pyridin entsteht erstens ein basisches Salz, indem Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Wenn man annimmt, daß dies im Kation des Körpers Nr. XI geschieht, bekommt man dort zwei Hydroxo- und zwei ol-Gruppen (s. Formel *a*). Zweitens tritt in diesen Komplex noch mehr Pyridin ein, dadurch würde die Koordinationszahl 6 überschritten. Der mehrkernige Komplex wird deshalb gesprengt und man bekommt ein einkerniges Dihydroxo-tetrapyridin-kation, das ursprünglich vorhandene Anion $[FeCl_4]^-$ bleibt bestehen (s. Formel *b*):

Formel *a*. $[(Py)_3(Cl)FeCl_2Fe(Cl)(Py)_3][FeCl_4]_2 + 4\,Py + 4\,H_2O =$

$$\left[\begin{matrix} Py \\ Py \\ Py \\ HO \end{matrix} > Fe < \begin{matrix} H \\ O \\ O \\ H \end{matrix} > Fe < \begin{matrix} Py \\ Py \\ Py \\ OH \end{matrix}\right][FeCl_4]_2 + 4(Py \cdot HCl).$$

Formel *b*

$$[(Py)_3(OH)Fe < \begin{matrix} O \\ H \\ H \\ O \end{matrix} > Fe(OH)(Py)_3][FeCl_4]_2 + 2\,Py =$$

$$\text{XII.}\quad 2\left[Fe\begin{matrix} Py_4 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right][FeCl_4].$$

Dihydroxy-tetrapyridin-ferri-tetrachloro-ferriat.

Die Konstitution des aus Methylalkohol erhaltenen Körpers Nr. XIII wäre dementsprechend folgende:

$$\text{XIII.}\quad \left[Fe\begin{matrix} Py_4 \\ OCH_3 \\ OH \end{matrix}\right][FeCl_4].$$

Hydroxo-methoxy-tetrapyridin-ferri-tetrachloro-ferriat

Wie man sieht, ist der Unterschied vom vorhergehenden Körper nur der, daß eine Hydroxylgruppe methyliert ist.[1]) Dies ist vielleicht so zu erklären, daß nur die in der Formel *a* (s. oben) als Hydroxogruppen bezeichneten Hydroxylgruppen methyliert werden, nicht die ol-Gruppen.

Die rhodanhaltige Verbindung Nr. XIV ist ganz analog konstituiert, in ihr sind sämtliche Chloratome des Anions durch Rhodanreste ersetzt, während das Kation dasselbe geblieben ist:

---

[1]) Daß Hydroxylgruppen des Eisens nicht allzu schwer methyliert werden, geht aus der Beobachtung von K. A. Hofmann hervor, wonach bei der Oxydation von Ferroacetat(-formiat) in Methylalkohol ein gelbes Dimethoxy-ferriacetat(-formiat) entsteht. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 3764.

$$\text{XIV.}\quad \left[\text{Fe}\begin{smallmatrix}\diagup Py_4 \\ -OCH_3 \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}\right][Fe(CNS)_4].^{1)}$$

Hydroxo-methoxy-tetrapyridin-ferri-tetrarhodanato-ferriat

Der letzte tiefrote Körper Nr. XV der einfachen Zusammensetzung

$$FeCl_3 \cdot 4\,Py$$

könnte das Chlorid eines Tetrapyridin-ferri-kations oder das Chlorid eines Dichloro-tetrapyridin-kations vorstellen,

$$[FePy_4]Cl_3 \quad \text{oder} \quad \left[Fe\begin{smallmatrix}Py_4 \\ Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl,$$

indessen ziehen wir es vor, auch dieses Salz, wie die vorhergehenden Verbindungen, mehrkernig zu formulieren, damit die Eisenatome im Kation, wie bei jenen, die K. Z. 6 besitzten:

$$\text{XV.}\quad \left[Py_4Fe\begin{smallmatrix}\diagup Cl \diagdown \\ \diagdown Cl \diagup\end{smallmatrix}FePy_4\right]Cl_4.$$

Oktapyridin-μ-dichloro-diferri-chlorid

Daß bei dieser großen Menge Pyridin ein Anion $[FeCl_4]^-$ nicht bestehen kann, ist selbstverständlich.

Da die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Ermittlung der Konstitution der Metallammoniakverbindungen große Dienste geleistet hat, suchten wir sie auch bei der vorliegenden Untersuchung zu verwerten. Dies mußte, weil die Mehrzahl der Verbindungen durch Wasser zersetzt wird, in alkoholischer Lösung geschehen. Um einen Vergleich zu haben, bestimmten wir zunächst die Leitfähigkeit von Silbernitrat in einer $^1/_{100}$ molekularnormalen Lösung, ebenso von Quecksilberchlorid und zwar, um die Hydrolyse bei den in Frage kommenden Salzen möglichst zurückzuhalten, bei 0°.

Hierbei erhielten wir für

$$^1/_{100} \text{ mol. n. } AgNO_3 \quad \mu = 17$$
$$^1/_{100} \text{ mol. n. } HgCl_2 \quad \mu = 0{,}5$$

in naher Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur.[2])

Für das wohl zweifellos zweiionige Chinoliniumtetrachloroferriat (s. Anm. 1, S. 210) $[FeCl_4]H \cdot NC_9H_7$

ergab sich der Wert $\mu = 25$, also etwas höher als bei Silbernitrat.

---

[1]) Man hat zwar bis jetzt das einwertige Tetrarhodanato-ferri-anion nicht beobachtet, sondern nur das dreiwertige Hexarhodanato-ferri-anion. A. Rosenheim und H. Cohn, *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 295.

[2]) Gmelin-Kraut, V, II, S. 61.

Ferner wurde für das Salz Nr. II, das wir mit mehrkernigem Anion vierionig formulierten (S. 211),

$$\mu = 52 \text{ bzw. } 54$$

gefunden, also etwa der doppelte Wert des vorhergehenden, das in zwei Ionen gespalten ist.

Für das Salz Nr. III, das mit mehrkernigem Anion fünfionig formuliert wurde (S. 212), fanden wir

$$\mu = 76 \text{ (rund)},$$

in guter Übereinstimmung mit den vorhergehenden.

Während die bisher besprochenen Verbindungen in $^1/_{100}$ mol. n. alkoholischer Lösung nicht zersetzt sind (sie kristallisieren beim Verdunsten des Alkohols wieder aus), ist dies bei den orangefarbigen und dem braunen Nr. XI leider nicht mehr der Fall. Aus ihren $^1/_{100}$ mol. n. alkoholischen Lösungen erhält man sie über Schwefelsäure im Vakuum nicht zurück. So erklärt sich, daß die gefundenen Werte von μ mit den von uns gemachten Konstitutionsannahmen nicht übereinstimmen, wenn man die bei den obigen Chlorosalzen gefundenen Werte zugrunde legt. So ergab

die orangefarbige Verbindung Nr. VIII . . $\mu = 52$
die braune Verbindung Nr. XI . . . . $\mu = 75$ (rund)
die gelbbräunliche Verbindung Nr. XIII . . $\mu = 34$
und die dunkelkarminrote Verbindung Nr. XIV $\mu = 33$.

Diese Werte sind aber bei gleicher Ionenzahl höher, als die Werte der reinen Chlorosalze, es lassen sich aus ihnen keine brauchbaren Schlüsse ziehen; die Lösungen enthalten offenbar die ursprünglichen Körper nicht mehr. Die Werte sind indessen reproduzierbar.

Im allgemeinen bemerken wir noch, daß es bei dieser Sorte von Metallammoniakverbindungen schwieriger ist, ihre Konstitution aufzuklären, da ihre Bestandteile viel beweglicher sind, als bei den typischen derartigen Verbindungen des dreiwertigen Kobalts oder Chroms, so daß die sonst so erfolgreiche Konstitutionsaufklärung durch präparative Substitution kaum je ausführbar ist. Außerdem ist man in präparativer Hinsicht dadurch sehr beengt, daß man in nichtwäßriger Lösung arbeiten muß.

Versuchsteil.

I. Pyridinium-tetrachloro-ferriat.[1])

(Vgl. S. 211.)

Dieses Salz erhält man aus den Komponenten in berechneter Menge, aber nur in stark salzsaurer Lösung; aus wäßriger Lösung erhält man das Salz Nr. II. Man löst demgemäß 5,4 g Eisenchlorid-hexahydrat in etwa 20 ccm starker Salzsäure und gibt tropfenweise 1,6 g Pyridin hinzu, es entsteht sogleich ein hellgelber kristallinischer Niederschlag des in Rede stehenden Salzes.

Nach dem Absaugen legt man das Salz zur Befreiung von Wasser und Salzsäure über Ätzkali oder Natronkalk.

Es bildet in trockener Luft beständige, hellgelbe Nadeln. Aus seiner wäßrigen Lösung erhält man das Salz nicht zurück, sondern vielmehr das Salz Nr. II.

Analysen.

1. 0,2502 g Substanz: 0,0726 g Fe_2O_3 und 0,5153 g AgCl
   0,1903 g „ 6,52 ccm 1/10 n. HCl[2])
2. 0,1692 g „ 0,0486 g Fe_2O_3 und 0,3476 g AgCl

$[FeCl_4]H \cdot Py$ (277,7)

		Fe	Cl	Py
Ber.:		20,10 %	51,06 %	28,47 %
Gef.:	1.	20,30 %	50,95 %	27,1 %
	2.	20,09 %	50,82 %	—

II. Tripyridinium-μ-trichloro-hexachloro-diferriat.

(Vgl. S. 211.)

Dieses als Ausgangsmaterial hauptsächlich benutzte Salz der Zusammensetzung

$$[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_3,$$

welches zuerst von Costachescu und Spacu[3]) dargestellt wurde, ist das am leichtesten zugängliche Pyridinium-chloro-ferriat. Man erhält es aus berechneten Mengen Eisenchlorid-hexahydrat, Pyridin und Salzsäure. Man löst 27 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in etwa 50 ccm Salzsäure und fügt 12 g Pyridin hinzu. Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich, oft unter starker Erwärmung in Form eines Öles, das beim Erkalten erstarrt. Das Salz kann auf der Nutsche mit wenig eiskaltem Wasser oder Salzsäure gewaschen werden. Hierauf trocknet man es wie Salz Nr. I.

Man kann es auch aus den Rückständen aller anderen Eisen-

---

[1]) Costachescu und Spacu, *Chem. Zentralbl.* 1912, I, 1972.

[2]) Pyridinbestimmung durch Titration mit Methylorange als Indikator nach R. Weinland und Ch. Beck, *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 428.

[3]) *Chem. Zentralbl.* 1912, I, 1972.

chlorid-Pyridinverbindungen darstellen, indem man diese in verdünnter Salzsäure löst und die entstandene gelbgrüne Lösung auf dem Wasserbad konzentriert, bis sich ein Öl abscheidet. Dieses erstarrt beim Erkalten zu dem in Rede stehenden Salz.

Analysen.

1. 0,3348 g Substanz: 0,0806 g Fe_2O_3 und 0,6418 g AgCl
   0,2146 g „ 9,7 ccm 1/10 n. HCl
2. 0,2100 g „ 0,0508 g Fe_2O_3 und 0,4029 g AgCl
   0,2980 g „ 13,35 ccm 1/10 n. HCl

$[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_3$ (670,8)

		Fe	Cl	Py
Ber.:		16,64%	47,56%	35,34%
Gef.:	1.	16,84%	47,42%	35,7%
	2.	16,90%	47,46%	35,4%

III. Tetrachinolinium-μ-dichloro-oktachloro-diferriat.

(Vgl. S. 212.)

Dieses Salz erhält man aus seinen Komponenten in berechneter Menge in alkoholischer oder wäßriger salzsaurer Lösung als olivgrüne, rhomboederähnliche Kristalle. Man löst 2,7 g Eisenchloridhexahydrat in 30 ccm starker Salzsäure und fügt 2,6 g Chinolinhydrochlorid hinzu. Arbeitet man heiß und zu konzentriert, so scheidet sich das Salz als dunkelgrünes Öl ab, das beim Erkalten erstarrt.

Analysen.

1. 0,1497 g Substanz: 0,0246 g Fe_2O_3 und 0,2194 g AgCl
   0,1538 g „ 6,35 ccm 1/10 n. HCl
2. 0,2502 g „ 0,0413 g Fe_2O_3 und 0,3642 g AgCl

$[Fe_2Cl_{10}]H_4 \cdot 4(NC_9H_7)$ (986,7)

		Fe	Cl	C_9H_7N
Ber.:		11,31%	35,93%	52,28%
Gef.:	1.	11,49%	36,26%	53,2% [1]
	2.	11,55%	36,01%	—

IVa. Tetrapyridinium-μ-dichloro-dinitrato-hexachloro-diferriat.

(Vgl. S. 212.)

1. Man erhält dieses Salz aus Eisenchlorid-hexahydrat und Salzsäure unter Zusatz von salpetersaurem Pyridin bei den molekularen Verhältnissen von $1\,FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ zu 1 bis 4 ($NO_3H \cdot Py$). Zur Darstellung benutzt man am besten berechnete Mengen, also z. B. 5,4 g Eisenchlorid-hexahydrat und 2,8 g Pyridinium-nitrat[2]) in 30 ccm

[1]) Das Chinolin wurde wie das Pyridin aus alkalischer Lösung überdestilliert; dabei wurde aber überschüssige 1/10 n. Salzsäure vorgelegt und nachher mit 1/10 n. Lauge zurücktitriert.

[2]) Zur Darstellung von Pyridiniumnitrat tropft man Pyridin in konzentrierte Salpetersäure in berechneter Menge langsam ein; beim Abkühlen der Flüssigkeit kristallisiert das farblose Pyridinnitrat aus.

verdünnter Salzsäure oder Wasser. Beim Verdunsten der Lösung an der Luft oder im Exsikkator scheidet sich das Salz aus.

2. Man kann aber auch vom Salz Nr. II ausgehen und Pyridiniumnitrat hinzugeben im molekularen Verhältnis 1:2. Bei Zusatz von mehr Pyridiniumnitrat scheidet sich dieses wieder unverändert aus.

3. Endlich erhält man das Salz auch aus wäßriger Lösung von Ferrinitrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ und Pyridinhydrochlorid im molekularen Verhältnis 1:4.

Blaßgelbe Nadeln oder Prismen, die sich aus Wasser, am besten unter Zusatz von etwas Pyridiniumnitrat, umkristallisieren lassen.

Versuche, aus Ferrinitrat mit Pyridinium-Chinolinium-, Kalium-, Natrium- oder Lithiumnitrat ein reines Nitrato-ferrisalz ohne Chlor herzustellen, blieben erfolglos, es kristallisierte immer wieder Pyridinium-, Chinolinium-, Kalium- oder Natriumnitrat aus.

Analysen.

1. 0,2326 g Substanz: 0,0448 g Fe_2O_3 und 22,4 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,2434 g „ 11,6 ccm 1/10 n. HCl (für Pyridin) und 5,8 ccm 1/10 n. HCl (für NO_3H)
2. a) 0,2158 g „ 0,0410 g Fe_2O_3 und 20.65 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   b) 0,2326 g „ 0,0448 g Fe_2O_3 und 22,4 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
3. 0,2346 g „ 0,0442 g Fe_2O_3 und 0,3186 g AgCl
   0,3322 g „ 15,05 ccm 1/10 n. HCl (für Pyridin)

$[Fe_2Cl_8(NO_3)_2]H_4 \cdot Py_4$ (839,4)

		Fe	Cl	NO_3	Py
Ber.:		13,30 %	33,80 %	14,78 %	37,65 %
Gef.:	1.	13,47 %	34,15 %	14,78 %	37,7 %
	2. a)	13,29 %	33,93 %	—	—
	b)	13,47 %	34,15 %	—	—
	3.	13,18 %	33,60 %	—	Py 35,8 %

IVb. Tetrachinolinium-μ-dichloro-dinitrato-hexachloro-diferriat.

(Vgl. S. 212.)

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man genau wie bei der des vorhergehenden, man nimmt auf 1 Mol. Eisenchlorid-hexahydrat 2 bis 4 Mol. Chinoliniumnitrat. Es bildet ebenfalls blaßgelbe Nadeln, die in trockner Luft beständig sind.

Analysen.

0,1587 g Substanz: 0,0252 g Fe_2O_3 und 0,1745 g AgCl
0,2511 g „ : 9,8 ccm 1/10 n. HCl (für Chinolin) und 4,9 ccm 1/10 n. HCl (für NO_3H)

$[Fe_2Cl_8(NO_3)_2]H_4 \cdot (NC_9H_7)_4$ (1039,4)

	Fe	Cl	NO_3	C_9H_7
Ber.:	10,74 %	27,29 %	11,93 %	49,62 %
Gef.:	11,10 %	27,20 %	12,10 %	50,3 %

V. Pentapyridinium-μ-chloro-dekachloro-diferriat.

(Vgl. S. 212.)

Man erhält dieses lichtgrüne Salz, indem man Salz Nr. II und Pyridinhydrochlorid im molekularen Verhältnis 1:10 bis 1:20 in Alkohol löst; bei mehr Pyridinhydrochlorid erhält man das nächste Salz. Man nimmt also 6,7 g $[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_3$ und 12 bis 24 g Pyridinhydrochlorid und löst diese in 30 bis 40 ccm Alkohol. Wenn sich das Salz nach einigen Tagen noch nicht ausgeschieden hat, so stellt man die Lösung eine Zeitlang in Eis; dadurch kristallisiert viel Pyridinhydrochlorid aus, dieses geht aber bei Zimmertemperatur wieder in Lösung und das gewünschte Salz zeigt sich in Form rautenförmiger Blättchen. Man saugt sie ab, befreit sie zwischen Filtrierpapier gut von der Mutterlauge und trocknet sie über Schwefelsäure im Vakuum. Über Chlorcalcium werden sie nicht ganz trocken, da sie sehr hygroskopisch sind.

Das Salz ist unter der Mutterlauge labil, man kann beobachten, wie nach einigen Tagen die rautenförmigen Blättchen in der Mutterlauge sich in Nadeln umwandeln, welche nicht mehr hygroskopisch sind und das Salz Nr. II darstellen; auch beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man wieder das Salz Nr. II.

Analysen.

1. 0,2394 g Substanz: 0,0416 g Fe_2O_3 und 0,4160 g AgCl
2. 0,2556 g „ 0,0446 g Fe_2O_3 und 0,4440 g AgCl
   0,2644 g „ 14,6 ccm 1/10 n. HCl

$[Fe_2Cl_{11}]H_5 \cdot Py_5$ (901,8)

		Fe	Cl	Py
Ber.:		12,38%	43,26%	43,80%
Gef.:	1.	12,15%	42,99%	—
	2.	12,20%	42,97%	43,6%

VI. Tripyridinium-hexachloro-ferriat.

(Vgl. S. 213.)

Wie das Salz Nr. V, so stellt man auch dieses her, nur nimmt man auf 1 Mol. $[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_2$ 30 bis 40 Mol. Pyridinhydrochlorid und löst z. B. 6,7 g von ersterem und 35 bis 40 g von letzterem in 50 ccm Alkohol, kühlt auch zeitweise mit Eis ab, worauf man sehr hygroskopische, lichtgrüne Blättchen von rautenförmiger oder unregelmäßig sechseckiger Form erhält. Auch sie sind sehr labil und wandeln sich in der Mutterlauge in Nadeln um, die wieder das Salz Nr. II darstellen.

Analysen.

1. 0,1800 g Substanz: 0,0282 g Fe_2O_3 und 21,02 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,3268 g „ 19.01 ccm 1/10 n. HCl
2. 0,1460 g „ 0,0220 g Fe_2O_3 und 17,12 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,2388 g „ 14,74 ccm 1/10 n. HCl

$[FeCl_6]H_3 \cdot Py_3$ (508,6)

		Fe	Cl	Py
Ber.:		10,98 %	41,83 %	46,60 %
Gef.:	1.	11,0 %	41,4 %	46,00 %
	2.	10,5 %	41,6 %	48,8 %

VII. Tripyridinium-μ-dichloro-heptachloro-pyridin-diferriat.

(Vgl. S. 213.)

Das Salz Nr. II ist in absolutem Äther unlöslich; man zerreibt es unter Äther mit Pyridin im molekularen Verhältnis 1 : 1 so lange, bis auch bei mikroskopischer Betrachtung ein einheitliches, feines hellorangefarbiges Kristallpulver entstanden ist. Dieses stellt das Salz Nr. VII vor; es wird mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Nimmt man mehr als 1 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Ausgangssalz, so bemerkt man, daß nur ein bestimmter Teil Pyridin in Reaktion tritt, denn der abgegossene Äther enthält noch Pyridin und färbt neues Ausgangssalz orange.

Kristallisiert man das Salz aus Alkohol um, so entsteht je nach der Menge des angewandten Alkohols das Salz Nr. VIII oder ein Gemisch von Salz Nr. VIII und XI.

Analysen.

1. 0,3116 g Substanz: 0.0650 g Fe_2O_3 und 37,7 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,2526 g „ 12,7 ccm 1/10 n. HCl
2. 0,1668 g „ 0,0346 g Fe_2O_3 und 19,9 ccm 1/10 n. $AgNO_3$

$[Fe_2Cl_9 \cdot Py]H_3 \cdot Py_3$ (749,8)

		Fe	Cl	Py
Ber.:		14,89 %	42,56 %	42,14 %
Gef.:	1.	14,6 %	42.9 %	40,4 %
	2.	14,5 %	42,3 %	—

VIII. Dipyridinium-μ-dichloro-hexachloro-dipyridin-diferriat.

(Vgl. S. 214.)

1. Man löst 6,7 g $[Fe_2Cl_9]H_3 \cdot Py_3$ ($^1/_{100}$ Mol von Salz Nr. II) in 20 ccm Alkohol und fügt 1,6 g Pyridin ($^2/_{100}$ Mole) hinzu. Das Salz scheidet sich alsbald in harten, warzenförmigen, an der Glaswand festsitzenden, orangefarbigen Aggregaten ab; hierbei wird die zuerst braune Lösung hellgelb, und diese Lösung liefert nun beim Verdunsten wieder das Ausgangssalz.

Die Bildung dieses orangefarbigen Salzes ist sehr bevorzugt vor der des vorhergehenden Nr. VII und des später folgenden Nr. X, denn es scheidet sich auch mit mehr oder weniger Pyridin als $^2/_{100}$ Molen auf $^1/_{100}$ Mol von Salz Nr. II ab, nur ist die Ausbeute bei weniger Pyridin geringer, das Salz ist aber immer rein, bei mehr dagegen größer, aber das Salz ist weniger rein; die Verhältnisse von Fe zu Cl in der Analyse liegen zwischen 1:4 und 1:3,5. Kühlt man die Lösungen mit mehr Pyridin in Eis, so bekommt man auch in diesem Fall die reine Verbindung.

Wenn je nach der angewandten Menge Pyridin sich wenig von dem Salz ausscheidet, bildet es quadratische, hellorangefarbige Blättchen.

Kristallisiert man das Salz aus Alkohol um, so erhält man es wieder in derselben Form, dabei kommt es aber häufig vor, daß sich neben den orangefarbigen Aggregaten auch die braunen plattenförmigen Kristalle des Körpers Nr. XI ausscheiden; dies ist immer dann der Fall, wenn man viel Alkohol zum Umkristallisieren verwendet, z. B. 60 bis 80 ccm auf 5 bis 10 g des Salzes.

2. Man erhält das Salz auch aus dem braunen Körper Nr. XI rückwärts, indem man zu dessen Lösung in wenig Alkohol 3 bis 4 Mol. Pyridinhydrochlorid hinzufügt; jedoch bestehen die ausgeschiedenen orangefarbigen Krusten meist nicht aus dem reinen Salze Nr. VIII, sondern die Verhältnisse von Fe und Cl liegen zwischen 1:4 und 1:3,5.

Es wurde erhalten:

Salz a aus 1 Mol. der Verbindung Nr. II und 1 Mol. Py
" b " 1 " " " " II " 2 " "
" c[1]) " 1 " " " " II " 3 " "
" d[1]) " 1 " " " " II " 4 " "
" e[2]) " 1 " " " " II " $^1/_4$ " "

Analysen.

a)	0,2536 g	Substanz:	0,0572 g Fe_2O_3 und 0,4076 g AgCl
	0,3487 g	"	19,55 ccm 1/10 n. HCl
b)	0,1700 g	"	0,0384 g Fe_2O_3 und 0,2740 g AgCl
	0,1766 g	"	9,91 ccm 1/10 n. HCl
c)	0,2192 g	"	0,0488 g Fe_2O_3 und 0,3534 g AgCl
d)	0,2060 g	"	0,0464 g Fe_2O_3 und 0,3318 g AgCl
e)	0,2096 g	"	0,0472 g Fe_2O_3 und 0,3374 g AgCl

$[Fe_2Cl_8Py_2]H_2 \cdot Py_2$ (713,4).

---

1) Eisgekühlt.

2) Quadratische Blättchen.

Ber.:	Fe 15,65%,	Cl 39,75%,	Py 44,32%
Gef.: a)	„ 15,77%,	„ 39,80%,	„ 44,3 %
b)	„ 15,80%,	„ 39,87%,	„ 44,3 %
c)	„ 15,57%,	„ 39,88%,	— —
d)	„ 15,75%,	„ 39,85%,	— —
e)	„ 15,75%,	„ 39,82%,	— —

IX. Dipyridinium-μ-dichloro-tetrachloro-dinitrato-dipyridin-diferriat.

(Vgl. S. 214.)

Zu dieser Verbindung kann man von der braunen Verbindung Nr. XI aus gelangen; man bekommt sie aber auch, wenn man bei der Darstellung des braunen Körpers Nr. XI von vornherein Lithiumnitrat zusetzt. So erhielt G. Pfänder diese Verbindung aus einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. wasserfreiem Eisenchlorid, 1 Mol. Lithiumnitrat und 3 Mol. Pyridin.

Zur Darstellung von Salz Nr. XI aus löst man von diesem 2,8 g ($^1/_{400}$ Mol) heiß in 30 ccm absolutem Alkohol, filtriert von etwa sich bildenden, basischen, flockigen Abscheidungen ab und fügt 1,4 g Pyridinnitrat[1] ($^1/_{100}$ Mol) hinzu. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die gesuchte Verbindung in hellbraunen, büschelig aggregierten Nadeln und Prismen aus. Fügt man mehr als 4 Mol. Pyridinnitrat hinzu, so kristallisiert dieses entweder allein oder mit dem neuen Salze vermischt wieder aus. Aus seiner Lösung in Alkohol erhält man das gelbbraune Salz nicht mehr zurück, sondern das Salz Nr. VIII in orangefarbigen Aggregaten.

Analysen.

0,1044 g Substanz: 0,0216 g Fe_2O_2
0,1244 g „ 9,95 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
0,1754 g „ 9,15 ccm 1/10 n. HCl (für Pyridin) und
4,55 ccm 1/10 n. HCl (für NO_3H)

$[Fe_2Cl_6(NO_3)_2Py_2]H_2 \cdot Py_2$ (766,7)

Ber.:	Fe 14,57%,	Cl 27,78%,	NO_3 16,18%,	Py 41,22%
Gef.:	„ 14,47%,	„ 28,4%,	„ 16,07%,	„ 41,25%

X. Pyridinium-μ-dichloro-pentachloro-tripyridin-diferriat.

(Vgl. S. 214.)

Löst man Salz Nr. VIII in wenig Alkohol und setzt auf $^1/_{100}$ Mol von ihm $^3/_{100}$ Mole Pyridin hinzu, so erhält man das Salz Nr. X in orangefarbigen Aggregaten (vgl. Nr. VIII), die in warzenförmigen Krusten an der Glaswand sitzen, aber in der Farbe etwas bräunlicher sind, als Nr. VIII. Zur Abscheidung des Salzes kühlt man die Lösung in Eis ab, hütet sie aber vor Erschütterung, weil

[1]) Siehe Anm. 2, S. 221.

sich sonst der braune Körper Nr. XI in feinen, flimmernden Blättchen abscheidet. Manchmal entstehen auch Gemische beider.

Analysen.

1.	0,1390 g	Substanz:	0,0334 g Fe_2O_3 und 0,2042 g AgCl
2.	0,1540 g	„	0,0364 g Fe_2O_3
	0,1600 g	„	16,5 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
	0,3149 g	„	18,4 ccm 1/10 n. HCl
3.	0,1888 g	„	0,0442 g Fe_2O_3 und 19,55 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
	0,2784 g	„	16,27 ccm 1/10 n HCl

$[Fe_2Cl_7Py_3]H \cdot Py$ (676,9)

Ber.:	Fe 16,50 %,	Cl 36,67 %,	Py 46,77 %
Gef.: 1.	„ 16,82 %,	„ 36,34 %,	— —
2.	„ 16,53 %,	„ 36,57 %,	Py 46,2 %
3.	„ 16,37 %,	„ 36,72 %,	„ 46,20 %

XI. Hexapyridin-μ-dichloro-diferri-di-(tetrachloro-ferriat).

(Vgl. S. 214 ff.)

1. Man löst 6,7 g des scharf getrockneten Ausgangssalzes Nr. II ($^1/_{100}$ Mol) in 50 ccm absolutem Alkohol kalt und fügt 2,4 g Pyridin ($^3/_{100}$ Mole) hinzu.[1]) Das Salz beginnt alsbald auszukristallisieren, man kann es mit Alkohol waschen und über Schwefelsäure trocknen. Statt 50 ccm Alkohol kann man auch 100 ccm nehmen, muß aber dann die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lassen. Hierbei erhält man schönere Kristalle. Dagegen darf man nicht mit wesentlich weniger als 50 ccm Alkohol arbeiten, sonst bekommt man zunächst das orangefarbige Salz Nr. VIII und erst, wenn die Lösung durch die Abscheidung dieser Verbindung verdünnter geworden ist, das braune in Rede stehende Salz.

2. Nach G. Pfänder erhält man das Salz, indem man 1,7 g ($^1/_{100}$ Mol) wasserfreies Eisenchlorid in etwa 30 ccm absolutem Alkohol löst und 2,4 g Pyridin ($^3/_{100}$ Mole)[2]) hinzufügt. Hierbei treten zuweilen amorphe, braune Abscheidungen auf, von denen man abfiltrieren muß. Oder man fügt wenige Tropfen alkoholische Salzsäure bis zur Lösung dieser Abscheidungen hinzu und hat dann etwa die Verhältnisse wie bei der Darstellung 1. Daher muß man wieder Pyridin hinzufügen bis zur Braunfärbung der Lösung, worauf sich das Salz abscheidet.

---

[1]) Man kann auch mehr oder weniger Pyridin nehmen.

[2]) Man kann auch $^1/_{100}$ bis $^5/_{100}$ Mole Pyridin nehmen, ebenso 10—30 ccm Alkohol, jedoch ist es zweckmäßig, in verdünnterer Lösung zu arbeiten, da man sonst infolge von Übersättigungserscheinungen das Salz zunächst als schmieriges Öl bekommt.

Es bildet unregelmäßig sechsseitige, sattbraune Blättchen oder Tafeln, welche häufig blättrig aufeinander geschichtet sind, unter dem Mikroskop von gelber Farbe. Das Salz riecht ganz schwach nach Pyridin, ist aber doch verhältnismäßig luftbeständig. Frisch bereitetes und gut getrocknetes Salz löst sich in absolutem Alkohol klar auf und kristallisiert aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Älteres Salz löst sich unter Abscheidung von braunen, amorphen Körpern. Zur Umkristallisation löst man 3 g Salz in etwa 50 ccm Alkohol unter Erwärmen und filtriert, worauf sich das Salz bald wieder ausscheidet. Es läßt sich auch aus Essigsäure-Äthylester und Aceton umkristallisieren. In Äther ist es sehr schwer löslich, scheidet sich aber daraus in einzelnen, flimmernden Kristallblättchen wieder ab.

Aus methylalkoholischer Lösung erhält man einen ganz anderen Körper, nämlich Nr. XIII.

In Wasser löst sich das Salz zwar leicht und vollständig auf, indessen ist es doch in dieser Lösung zersetzt, nur bleibt das gebildete Eisenhydroxyd kolloidal gelöst.

Analysen.

1. 0,1391 g Substanz: 0,0392 g Fe_2O_3 und 0,2108 g AgCl
   0,2664 g „ 13,6 ccm 1/10 n. HCl
2. 0,1666 g „ 0,0472 g Fe_2O_3 und 17,7 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,3186 g „ 16,77 ccm 1/10 n. HCl

$[Fe_2Cl_4Py_6][FeCl_4]_2$ (1122,9)

		Fe	Cl	Py
Ber.:		19,89 %	37,88 %	42,23 %
Gef.:	1.	19,71 %	37,5 %	40,3 %
	2.	19,82 %	37,7 %	41,6 %

XII. Dihydroxo-tetrapyridin-ferri-tetrachloro-ferriat.

(Vgl. S. 217.)

G. Pfänder erhielt dieses Salz aus alkoholischer Lösung bei einem molekularen Verhältnis 1 $FeCl_3$: 10 Py in Form von granatroten, dicken Kristallen.

Analysen von G. Pfänder.

1. 0,2400 g Substanz: 8,75 ccm 1/10 n. $Na_2S_2O_3$
   0,1390 g „ 10,08 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,2784 g „ 18,77 ccm 1/10 n. HCl
2. 0,4435 g „ 14,97 ccm 1/10 n. $Na_2S_2O_3$
   0,2349 g „ 16,68 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
   0,3793 g „ 25,46 ccm 1/10 n. HCl

$[Fe(OH)_2Py_4][FeCl_4]$ (603,5)

Ber.:	Fe 18,51%,	Cl 23,50%,	Py 52,36%
Gef.: 1.[1]	„ 20,3%,	„ 25,7 %,	„ 53,3 %
2.	„ 18,9%,	„ 25,2 %,	„ 53,1 %

XIII. Hydroxo-methoxy-tetrapyridin-ferri-tetrachloro-ferriat.
(Vgl. S. 217.)

Wie schon oben S. 228 erwähnt, erhält man dieses Salz beim Umkristallisieren des Körpers Nr. XI aus Methylalkohol. Es ist durch besondere Schwerlöslichkeit in Methylalkohol ausgezeichnet und scheidet sich daher sofort als schweres gelbes Kristallpulver aus, wenn man wasserfreies Eisenchlorid in Methylalkohol löst und ganz verschiedene Mengen Pyridin zugibt, auf 1 Mol. Eisenchlorid 1 bis 4 Mol. Pyridin. Mehr Pyridin ist unzweckmäßig, da sich sonst leicht Eisenhydroxyd dem Körper beimischt; aus demselben Grunde bringt man am besten das Salz durch Reiben der Glaswand zur raschen Abscheidung.

Unter dem Mikroskop erkennt man entweder einzelne, kleine, quadratische Blättchen oder fein aggregierte Häufchen. Das Salz läßt sich leicht rein darstellen, aber weder aus Methyl-, noch Äthylalkohol umkristallisieren, weil sich immer flockige Abscheidungen bilden.

Zum qualitativen Nachweis des Methoxylgehalts wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, und der hierbei frei gewordene Methylalkohol abdestilliert. Man weist den Methylalkohol nach durch Überführung in Formaldehyd, welcher zahlreiche Farbreaktionen gibt.

Wir oxydierten in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit Permanganat, zu dieser Lösung fügten wir konzentrierte Salzsäure, ganz wenig Eisenchlorid und etwas Pepton, worauf beim Erwärmen intensive Violettfärbung eintrat.[2] Einen anderen Teil der oxydierten Lösung fügten wir zu einer solchen von Morphin in viel konzentrierter Schwefelsäure, es trat auch hier Violettfärbung ein.

Analysen.

1.	0,2106 g	Substanz:	0,0546 g Fe_2O_3 und 0,1950 g AgCl
2.	0,1730 g	„	0,0448 g Fe_2O_3 und 11,2 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
	0,3368 g	„	21,20 ccm 1/10 n. HCl
	0,1924 g	„	0,2860 g CO_2
3.	0,2083 g	„	0,0540 g Fe_2O_3 und 13,36 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
	0,2684 g	„	17,63 ccm 1/10 n. HCl
	0,1974 g	„	0,2968 g CO_2.

$[Fe(OH)(OCH_3)Py_4][FeCl_4]$ (617,5).

Ber.:	Fe 18,09%,	Cl 22,97%,	Py 51,17%,	C 40,83%
Gef.: 1.	„ 18,13%,	„ 22,90%,	— —	— —
2.	„ 18,11%,	„ 22,96%,	Py 49,8 %,	C 40,55%
3.	„ 18,13%,	„ 22,75%,	„ 51,9 %,	„ 40,95%.

[1]) Die analytischen Werte stehen mit den berechneten in schlechter Übereinstimmung, dies rührt z. T. daher, daß das Salz nur schwierig von der Mutterlauge befreit werden kann.

[2]) Salkowski, *Chem. Zentralbl.* **1915**, I, 766.

XIV. Hydroxo-methoxy-tetrapyridin-tetrarhodanato-ferriat.

(Vgl. S. 217.)

Löst man wasserfreies Eisenchlorid in Methylalkohol und fügt Lithiumrhodanid in verschiedenen Mengen (von 1 bis 4 Mol. auf 1 Mol. Eisenchlorid) und Pyridin (2 bis 3 Mol.) hinzu, so fällt alsbald ein schweres Kristallpulver von dunkelroter oder dunkelschwarzroter Farbe aus, welches unter dem Mikroskop kleine, aggregierte Häufchen bildet und auf Ton einen dunklen, karminroten Strich gibt. Man kann bei seiner Darstellung auch vom Eisenchlorid-hexahydrat ausgehen, dabei kann sich aber leicht Ferrioxyd dem Salz beimischen, wasserfreies Eisenchlorid ist daher vorzuziehen. Nimmt man nur $^1/_2$ Mol. Lithiumrhodanid auf 1 Mol. Eisenchlorid, so erhält man ein hellrotes Salz, das aber unrein ist, es enthält neben Rhodan auch Chlor, die Verhältnisse der analytischen Werte sind bei jeder neuen Darstellung verschieden, so daß vermutlich Gemische, wohl von Salz XIII und XIV, vorliegen.

Die Bestandteile des Salzes sind anscheinend etwas fester gebunden als im vorhergehenden, es läßt sich nämlich aus Methylalkohol umkristallisieren. In Äthylalkohol ist es wesentlich leichter löslich ohne Zersetzung, als in Methylalkohol, erleidet darin aber wahrscheinlich Umwandlung in ein anderes Salz.

Der qualitative Nachweis der Methoxylgruppe wurde wie beim vorhergehenden Salze geführt.

Bei der Analyse dieses Salzes wurde eine Portion in verdünnter Schwefelsäure gelöst (nicht in Salpetersäure, weil diese das Rhodan teilweise oxydiert), und das Rhodan durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des gebildeten Rhodansilbers, bzw. durch Titration nach Volhard bestimmt. Aus der Übereinstimmung beider Resultate geht hervor, daß das Salz chlorfrei ist. Zur Kontrolle der Rhodanbestimmung wurde eine andere Portion in verdünnter Salzsäure gelöst, das Rhodan mit Brom und Kalilauge oxydiert und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Hierbei wurde derselbe Wert für Rhodan gefunden.

Analysen.

1.	0,1840 g	Substanz:	0,0421 g Fe_2O_3 und 10,46 ccm 1/10 n. $AgNO_3$
	0,3240 g	„	18,05 ccm 1/10 n. HCl
	0,2056 g	„	0,3216 g CO_2
2.	0,1861 g	„	0,2482 g $BaSO_4$
	0,3300 g	„	19,00 ccm 1/10 n. HCl
3.	0,1888 g	„	0,0420 g Fe_2O_3 und 10,7 ccm 1/10 n. $AgNO_3$.
	0,3316 g	„	18,24 ccm 1/10 n. HCl
	0,2040 g	„	0,3174 g CO_2

$[Fe(OH)(OCH_3)Py_4][Fe(CNS)_4]$ (707,7)

Ber.:		Fe	15,78 %,	CNS	32,78 %,	Py	44,65 %,	C	42,41 %
Gef.:	1.	„	15,66 %,	„	32,97 %,	„	44,0 %,	„	42,67 %
	2.	—	—	„	33,1[illegible] %,	„	45,5 %,	—	—
	3.	Fe	15,56 %,	„	32,87 %,	„	43,50 %,	C	42,45 %

XV. Oktapyridin-μ-dichloro-diferrichlorid.

(Vgl. S. 218)

G. Pfänder einerseits und Costachescu und Spacu andererseits erhielten dieses Salz aus einer Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid in Pyridin (1 $FeCl_3$: 20 Py). Es bildet tiefrote Kristalle. Aus Äthylalkohol läßt es sich nicht umkristallisieren, sondern erleidet Zersetzung.

Analysen von G. Pfänder.

1. 0,6653 g Substanz: 0,1117 g Fe_2O_3. — 0,6588 g Substanz: 0,5960 g AgCl.
   0,2980 g „ 25,40 ccm 1/10 n. HCl.
2. 0,4043 g „ 0,0683 g Fe_2O_3. — 0,2953 g Substanz: 0,2664 g AgCl.

$[Fe_2Cl_2Py_8]Cl_4$ (956,4).

		Fe	Cl	Py
Ber.:		11,67 %	22,24 %	66,09 %
Gef.:	1.	11,74 %	22,38 %	67,4 %
	2.	11,82 %	22,38 %	—

Tübingen, *Chemisches Laboratorium der Universität.*
Würzburg, *Laboratorium für angewandte Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1921.

Eine Methode der Dampfdichtemessung zur Bestimmung von Atomgewichten.

Von A. Magnus und E. Schmid.

Mit 1 Figur im Text.

Während die Gasdichtemessungen durch die grundlegenden Arbeiten von Guye[1]) bezüglich ihrer Genauigkeit zur höchsten Vollendung gebracht wurden, daß sie als wertvolles Hilfsmittel bei der Ermittlung genauer Atomgewichte dienen, konnten bisher Dampfdichtebestimmungen dem gleichen Zwecke noch nicht dienstbar gemacht werden. Der Grund hierfür ist vor allem wohl in einem mißlungenen Versuche von Ramsay und Steele[2]) zu erblicken. Denn während nach der kinetischen Gastheorie für verdünnte Gase und Dämpfe der Bruch pv/mT (p Gasdruck, v Volumen des Gases, m angewandte Gasmenge, T absolute Temperatur) sich mit dem Druck etwa linear ändern soll, fanden die Genannten für diese Abhängigkeit eine merklich gekrümmte Kurve. Dieser erste Versuch hat später zu manchen Diskussionen geführt. So hat Reinganum[3]) versucht, nach einer von ihm aufgestellten Zustandsgleichung die Messungen von Ramsay und Steele doch noch zu verwerten. Ferner haben Drucker und Ullmann[4]) die naheliegende Vermutung widerlegt, daß die Adsorption der Dämpfe an den Glaswandungen das Resultat gefälscht haben könnte. Aber weder ihre noch Reinganums Messungen waren zu dem Zweck vorgenommen worden, den von Ramsay und Steele unternommenen Versuch mit aller nur möglichen Genauigkeit zu wiederholen. Aus diesem Grunde schien es uns angebracht, eine Methode der Dampfdichtemessung auszuarbeiten, die unter möglichster Vermeidung aller sytematischen Fehler hohe Genauigkeit erwarten ließ.

---

[1]) P. A. Guye, *Journ. de chim. phys.* 6 (1908), 769 und folgende Arbeiten.

[2]) W. Ramsay u. B. D. Steele, *Z. physik. Chem.* 44 (1903), 348.

[3]) M. Reinganum, *Z. physik. Chem.* 48 (1904), 697.

[4]) K. Drucker u. G. Ullmann, *Z. physik. Chem.* 74 (1910), 567.

Selbstverständlich konnte es sich nur um eine Abänderung der Gay-Lussac-Hofmannschen Methode handeln, bei der für eine abgewogene Flüssigkeitsmenge Druck, Volumen und Temperatur nach Vergasung der Flüssigkeit bestimmt werden. Diesem Verfahren haften aber leicht eine Reihe von Fehlern an, deren Einwirkung auf das Zahlenresultat kaum genau abzuschätzen ist. Denn abgesehen davon, daß die Volumenmessung meist ziemlich unsicher ist, befindet sich das Gas in einem mit Quecksilberdampf gesättigten Raume, so daß der Quecksilberdampf abzuziehen ist. Vor allem aber ist die Temperatur des zur Druckmessung verwandten Quecksilbers nicht einheitlich, sondern sinkt auf der Strecke vom Dampfraum bis zum Atmosphärenniveau meist um mindestens 80°. Besonders der letztgenannte Umstand bedingt eine Korrektur, die mit großer Unsicherheit behaftet ist.

Um all diese systematischen Fehler zu vermeiden, verwandten wir erstens stets dieselben genau geeichten und leicht reproduzierbaren Volumina. Zweitens brachten wir die ganze der Druckmessung dienende Quecksilbersäule auf die gleiche genau bestimmbare Temperatur wie den Dampfraum. So entstand der im folgenden beschriebene Apparat.

Der Apparat.

Die wichtigsten Teile des Apparates sind das Volumenrohr V und das Manometerrohr M (Fig. 1). Sie sitzen mit Normalschliffen S_3 und S_4 auf einem sie verbindenden U-Rohr, wobei dafür Sorge getragen war, daß die Achsen beider Rohre möglichst parallel waren. Die Schliffe sind ebenso wie alle anderen am Apparat angebrachten, soweit der Innendruck unter den Atmosphärendruck sinken kann, mit Quecksilber gedichtet.

Das Volumenrohr besteht aus drei Glaskugeln von je etwa 200 ccm Inhalt, die durch 5 cm lange Stücke eines 2 cm weiten Glasrohres miteinander und mit dem Normalschliff S_3 verbunden sind. Unterhalb jeder Kugel ist in das Glasrohr ein in der Mitte des Rohres nach unten rechtwinklig umgebogener kräftiger Platindraht eingeschmolzen, dessen unteres Ende zur genau reproduzierbaren Einstellung der Quecksilberkuppe dient. Am oberen Ende der obersten Kugel ist ein etwa 5 mm weites Glasrohr angesetzt, das in einen Mantelschliff S_2 ausläuft, der sich durch einen am unteren Ende zugeschmolzenen Kernkonus verschließen läßt.

Dieser Ansatz hat den Zweck, ein kleines Glasfläschchen mit sehr enger Kapillare, das die flüchtige Flüssigkeit enthält, in den

Apparat einzuführen und in einer Verengung dicht oberhalb der obersten Kugel festzuhalten. Auch der zuletzt erwähnte Schliff S_2 ist von einem weiteren zum Dichten mit Quecksilber bestimmten Glasrohre umgeben, das oben nochmals in einen ziemlich weiten Kernschliff S_1 ausläuft, durch den der Verschlußkonus des Volumenrohres durchgesteckt werden kann. Der Mantelschliff von S_1 geht in ein zunächst weites, sich am oberen Ende verengendes Rohr über, das während des Versuches zum Schutz von S_2 gegen Feuchtigkeit aufgesetzt wird und außerdem bei den Vorbereitungen zum Versuch bei abgenommenem Verschlußkonus von S_2 ein Auspumpen des Volumenrohres gestattet.

Das Manometerrohr besteht aus einem 80 cm langen geraden Glasrohre von 2 cm Weite. Um es stets völlig luftfrei zu halten, ist an seinem oberen Ende eine Kapillare angesetzt, die in ein Vorvakuum führt. Alle etwa im Manometerrohr noch zurückgebliebenen oder von den Wandungen frei gewordenen Gasmengen werden beim Füllen des Rohres mit Quecksilber in dieses Vorvakuum getrieben. An der Größe der übertretenden Luftblase kann man erkennen, ob das Manometerrohr hinreichend luftfrei ist. Es erwies sich im Laufe der Versuche als zweckmäßig, an dieses Vorvakuum ein kleines mit Phosphorpentoxyd gefülltes Gefäß anzuschließen, da sich herausstellte, daß das aus dem Manometerrohr nach mehrmaligem Heben und Senken des Quecksilbers etwa noch übertretende Gas fast nur aus Wasserdampf bestand.

Um eine genaue Ablesung der Kuppen ohne störende Reflexe zu ermöglichen, besitzen die (in Fig. 1 nicht gezeichneten) Klammern, mit denen das Volumenrohr festgehalten wird, vorn und hinten Ausschnitte, deren obere Kanten sich nur wenige Millimeter über der zur Einstellung dienenden Platinspitze befinden. Der hintere Ausschnitt ist mit einer Mattscheibe abgedeckt, die von einer kleinen Glühlampe beleuchtet wird. Ähnliche aus Gummischläuchen mit kleinen Fenstern bestehende Schutzvorrichtungen gegen störendes Nebenlicht befinden sich verschiebbar auf dem Manometerrohr. Sie werden vor dem Versuch so eingestellt, daß die Quecksilberkuppe durch die Fenster zu sehen ist, was sich aus der angewandten Substanzmenge leicht ungefähr berechnen läßt.

An das Volumen- und Manometerrohr verbindende U-Rohr ist in der Mitte eine starkwandige nach unten führende Kapillare angesetzt, die durch einen Schliff S_5 mit dem Kühler K_1 verbunden ist. Dieser trägt an seinem unteren Ende drei Ansatzröhren. Die

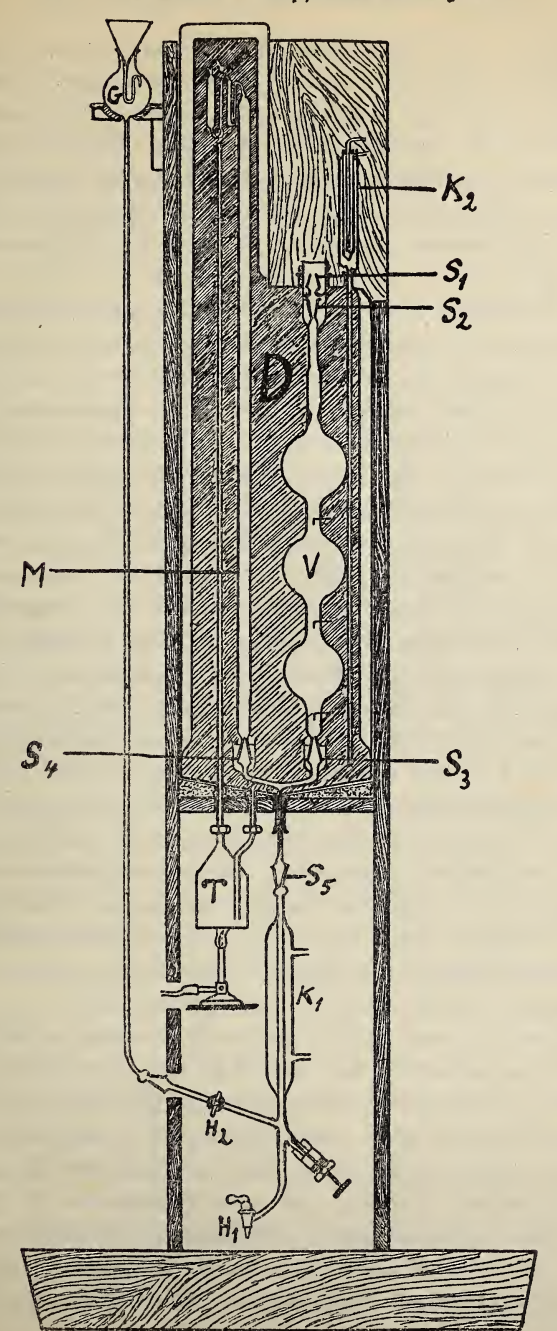


Fig. 1.

eine endet in einen Glashahn H_1, der zum Ablassen des Quecksilbers dient, während durch den zweiten Ansatz mittels des Hahnes H_2 Quecksilber aus dem Standgefäß G zugelassen werden kann. Der dritte Ansatz des Kühlers endlich trägt eine mit Siegellack aufgekittete Stahlschraube, durch deren Drehung bei geschlossenen Hähnen ein kleines Heben oder Senken der Quecksilberkuppen und damit eine genaue Einstellung auf die Spitzen der Platindrähte möglich ist.

Zur Erreichung einer gleichmäßigen Temperatur befinden sich M, V und das sie verbindende U-Rohr vollständig in dem doppelwandigen Dampfkasten D eingeschlossen, der innen und außen mit Wasserdampf geheizt wird. Während die Außenheizung durch den Arbeitsdampf des Instituts bewirkt wird, dient zur Innenheizung ein kleiner Kessel T, der durch ein langes Steigrohr den Dampf im oberen Teile des Dampfkastens eintreten läßt, während das Kondenswasser durch ein zweites mit dem Boden des Kastens verbundenes Rohr wieder zurückfließt. Mit der Atmosphäre kommuniziert der innere Dampfraum durch ein Glasrohr, das oben einen Kühler K_2 trägt. Wie die ersten Heizversuche zeigten, herrscht im Innern des Dampfraumes die dem jeweiligen Barometerstande entspreechend Siedetemperatur des Wassers und bleibt stundenlang konstant, falls sich der Barometerstand nicht ändert. Wesentlich trägt hierzu bei, daß auch der vorn auf den Kasten aufgesetzte Deckel doppelwandig ist und von Dampf durchströmt wird. Er besitzt nur zwei schmale vor M und V befindliche Schlitze, die durch je zwei mit etwa 1 cm Abstand voneinander eingesetzte Spiegelglasscheiben verschlossen sind. Zwischen den Scheiben mußte, um ein jede Ablesung verhinderndes Beschlagen der inneren Scheibe mit Wasserdampf zu vermeiden, eine elektrische Heizung mit einem ausgespannten stromdurchflossenen Konstantandraht angebracht werden.

Zur Druckmessung endlich wurde ein Fuesssches Kathetometer mit Glasskala verwandt, das noch 0,01 mm zu schätzen gestattet. Die durch das Zwischenschieben der Spiegelglasscheiben verursachten Meßfehler lagen, wie durch einen besonderen Versuch mit und ohne vorgesetzten Deckel gefunden wurde, innerhalb der Meßgenauigkeit des Kathetometers, brauchten also nicht berücksichtigt zu werden.

Schließlich verdient noch Erwähnung, daß der Dampfkasten von einer oben und unten mit Gummischläuchen abgedichteten Eisenstange durchsetzt wurde, an der die Glasteile des Apparates mit mehreren kräftigen Klammern befestigt waren.

Die Messungen.

Zunächst wurde das Volumenrohr geeicht. Zu diesem Zweck wurde der unten befindliche Normalschliff mit einem Normalkonus verschlossen, der in ein kurzes abgeschmolzenes Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht überging. Das herausragende Ende dieses Drahtes war mit einem Pole eines Akkumulators verbunden, dessen anderer Pol über ein Voltmeter zu einem Umschalter und weiter zu einem der drei Platindrähte des Volumenrohres führte. Das Volumenrohr wurde zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt und im Dampfkasten bis zur Siedetemperatur des Wassers erwärmt. Dann wurde der Verschlußkonus von S_2 fest hineingedrückt. Dabei lief alles überschüssige Quecksilber in das S_2 umgebende Mantelrohr. N ch Abnahme des Verschlußkonus wurde mit Hilfe einer von oben eingeführten Kapillare das Quecksilber in drei Teilen herausgesaugt, die den Füllungen der drei Glaskugeln bis zu den Einstellmarken entsprachen. Die plötzliche Stromunterbrechung im Voltmeter zeigte jeweils die richtige Einstellung an. Durch Wägung der verschiedenen Quecksilbermengen konnte man das Volumen der drei Kugeln bei der Siedetemperatur mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 ccm erhalten, wie Wiederholungen der Eichungsversuche ergaben. Da stets bei nahezu derselben Temperatur gearbeitet wurde, brauchte der Ausdehnungskoeffizient des verwandten Glases nicht gemessen zu werden.

Zur Dampfdichtemessung wurde der Apparat in der oben beschriebenen Weise zusammengesetzt und mit Quecksilber gefüllt. Bei geheiztem Dampfkasten wurde das Manometerrohr durch Heben und Senken des Quecksilbers ganz von Luft befreit, bis keine Blasen mehr in das Vorvakuum getrieben wurden. Dann wurde ein Fläschchen mit der flüchtigen Flüssigkeit, die enge Kapillare nach unten in das Volumenrohr des wieder erkalteten Apparates von oben eingeführt und mit dem Verschlußkonus in das Quecksilber hineingedrückt, das so hoch stehen mußte, daß es den Schliff S_2 etwa 1 cm hoch bedeckte. Nach Anheizen und Ablassen des Quecksilbers bis zur ersten Platinmarke konnte mit dem Kathetometer der Druck p_1 bestimmt werden, der der genau abgewogenen Flüssigkeitsmenge m des Fläschchens entspricht, wenn es als Dampf das Volumen v_1 der ersten Kugel bei der Temperatur T erfüllt. Als einzige Korrektur war das Glasvolumen des Fläschchens v' von v_1 in Abzug zu bringen. In der gleichen Weise wurden die Drucke p_2 und p_3 für die Volumina v_2 — erste und zweite Kugel zusammen — und

v_3 — Volumen des ganzen Volumenrohres bis zur untersten Marke — bestimmt. Durch Wiederholung der Versuche mit verschiedenen Flüssigkeitsmengen konnte man so eine ganze Reihe von Dampfdichtemessungen bei verschiedenen Drucken ausführen.

Die Versuchsergebnisse.

Zwei Flüssigkeiten, Benzol und Chloroform, wurden untersucht. In Tabelle 1 sind zunächst die Ergebnisse eines einzelnen Chloroformversuches zusammengestellt. In der ersten Spalte ist das wahre dem Dampf zur Verfügung stehende Volumen als Differenz der aus der Eichung gewonnenen Zahlen und dem Volumen des Glasfläschchens, das sich aus seinem Gewicht und dem spezifischen Gewicht des Glases mit ausreichender Genauigkeit zu 0,43 ccm berechnen ließ, angegeben. In der zweiten und dritten Spalte stehen die Kathetometerablesungen, die stets dreimal wiederholt wurden. Die vierte Spalte enthält den Druck in mm Quecksilber bei der Siedetemperatur des Wassers T. Die letzte Spalte endlich gibt die Versuchsresultate, nämlich die Werte des Bruches pv/mT. Der Druck ist hier auf Quecksilber von 0° C umgerechnet.

Tabelle 1.

Barometerstand: 744,75 mm. Siedetemperatur des Wassers: $T = 372{,}52°$.
Abgewogene Chloroformmenge: $m = 0{,}46044$ g.
Volumen des Glasfläschchens: $v' = 0{,}43$ ccm.

Volumen $v - v'$	Kathetometerablesungen Vol.-Rohr	Man.-Rohr	Druck p	pv/mT
171,12	244,50 244,50 244,50	768,50 768,70 768,50	524,07	513,53
390,45	112,12 112,12 112,10	344,08 344,10 344,04	231,96	518,60
602,23	5,00 5,12 5,05	155,72 155,88 155,80	150,74	519,80

In den Tabellen 2 und 3 sind die Versuchsergebnisse für Benzol und Chloroform einzeln angegeben. Die ersten vier Spalten enthalten Druck, Volumen, angewandte Substanzmenge und absolute Siedetemperatur unter Annahme des absoluten Nullpunktes bei — 273,09° C. In der fünften Spalte stehen die aus den Messungen abgeleiteten Werte von pv/mT und in der sechsten die nach der

Tabelle 2. Benzol.

p	v	m	T	pv/mT beob.	pv/mT ber.	Diff.
66,84	685,30	0,15161	372,25	797,22	796,92	+ 0,30
90,47	685,25	0,20551	372,23	796,05	796,31	− 0,26
96,13	647,09	0,20627	371,99	796,30	796,16	+ 0,14
105,08	435,34	0,15161	372,25	796,20	795,93	+ 0,27
142,04	435,29	0,20551	372,23	793,92	794,95	− 1,03
142,66	435,31	0,20627	371,99	794,98	794,97	+ 0,01
143,02	685,21	0,32546	372,10	794,88	794,94	− 0,06
211,11	216,01	0,15161	372,25	793,67	793,05	+ 0,62
224,52	435,25	0,32546	372,10	792,63	792,83	− 0,20
285,48	215,96	0,20551	372,23	791,64	791,24	+ 0,40
286,27	215,98	0,20627	371,99	791,50	791,22	+ 0,28
449,21	215,92	0,32546	372,10	786,70	786,99	− 0,29

Tabelle 3. Chloroform.

p	v	m	T	pv/mT beob.	pv/mT ber.	Diff.
65,33	647,05	0,21407	372,20	521,09	521,48	− 0,39
97,13	435,27	0,21407	372,20	521,17	520,91	+ 0,26
*105,84	390,52	0,20935	372,12	521,16	520,76	+ 0,40
*135,82	390,62	0,26890	372,35	520,46	520,22	+ 0,24
150,12	390,52	0,29790	372,07	519,52	519,97	− 0,45
150,74	602,23	0,46044	372,52	519,80	519,96	− 0,16
195,21	215,94	0,21407	372,20	519,64	519,17	+ 0,47
212,79	370,47	0,42343	371,80	518,43	518,85	− 0,42
231,96	390,45	0,46044	372,52	518,60	518,51	+ 0,09
*240,21	171,19	0,20935	372,12	518,47	518,38	+ 0,09
*307,90	171,29	0,26890	372,35	517,38	516,16	+ 1,22
340,19	171,19	0,29790	372,07	516,11	516,58	− 0,47
481,31	171,14	0,42343	371,80	513,97	514,07	− 0,10
524,10	171,12	0,46044	372,52	513,22	513,31	− 0,09

Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichenen Werte desselben Bruches unter Zugrundelegung einer linearen Druckabhängigkeit. Die in der letzten Spalte stehenden Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten zeigen, daß dieses Ausgleichsverfahren gestattet ist, daß also im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ramsay und Steele eine lineare Druckabhängigkeit vorhanden ist.

Aus den Tabellen 2 und 3 geht hervor, daß der mittlere Fehler bei Benzol erheblich kleiner ist als bei Chloroform. Dies mag daran liegen, daß Benzol viel leichter ganz rein zu erhalten ist als Chloroform. Ersteres wurde aus dem von Kahlbaum gelieferten thiophenfreien Präparat durch zweimalige Destillation über Phosphorpentoxyd gewonnen. Chloroform dagegen mußte häufig aus Chloralhydrat frisch hergestellt werden, da es schon nach wenigen Tagen anfing, sich

zu zersetzen. Immerhin kamen auch so noch schwankende Werte vor. So gab das zu den zwei letzten Messungen verwandte Präparat, das vielleicht noch Spuren von Feuchtigkeit enthielt, durchweg etwas zu hohe Druckwerte. Diese in der Tabelle 3 mit einem * versehenen 4 Werte sind daher bei der endgültigen Berechnung der linearen Abhängigkeit nicht mit verwertet worden.

Weiter ist zu bemerken, daß nach längerer Benutzung des Apparates die unterste Marke am Volumenrohr wegen beginnender Kristallisation des Glases nicht mehr ablesbar war. Darum konnten beim Chloroform mit einer Substanzmenge meist nur zwei Werte gewonnen werden. Auch mußten verschiedentlich durch Bruch am Volumenrohr verursachte Reparaturen vorgenommen werden, die stets eine neue Volumenbestimmung verlangten.

Wegen des experimentell sichergestellten gradlinigen Verlaufes des Bruches pv/mT konnte man zur Erlangung des wahren Molekulargewichtes, zumal bei allen Messungen die Temperatur nahezu identisch war, die Gerade bis zum Druck 0 dem idealen Gaszustande extrapolieren. Man erhielt so für den Bruch bei Benzol 798,664 und für Chloroform 522,473. Dividiert man diese Zahlen in die Gaskonstante $R = 62371$ ccm mm Hg, so erhält man die Molekulargewichte und zwar für Benzol 78,096 und für Chloroform 119,380. Subtrahiert man weiter den sechsten Teil vom Molekulargewicht des Benzols von demjenigen des Chloroforms, so findet man das dreifache Atomgewicht des Chlors. Dessen Atomgewicht ergibt sich dann zu 35,455, also etwas zu klein gegenüber dem zu 35,46 angegebenen Literaturwert. Würde man die vier als zu hoch fortgelassenen Chloroformwerte mit verwenden, so würde man als Grenzwert für pv/mT 522,64, als Molekulargewicht bei Chloroform 119,338 und das Atomgewicht des Chlors gleich 35,441 finden, mit einem immer noch recht kleinen Fehler.

Die gefundene Übereinstimmung mag vielleicht nur zufällig so gut geworden sein. Denn die Tabellen 2 und 3 zeigen eine nicht ganz unerhebliche Streuung der Messungsresultate. Da die Methode aber noch bedeutender Verfeinerung fähig ist, dürfte sie eine willkommene Bereicherung der modernen Atomgewichtsforschung darstellen können.

Tübingen, *Chem. Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1921.

Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus.

Von KARL SCHAUM.

Mit 3 Figuren im Text.

Die nachstehenden und einige weitere Mitteilungen sollen Beiträge zur Kenntnis der Überschreitungserscheinungen der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus liefern. Zunächst mögen ein paar Bemerkungen über den Mechanismus der Kristallbildung aus Schmelzflüssen Platz finden, die sich leicht auf die Entstehung von Kristallen aus Lösungen, sowie aus Dämpfen übertragen lassen.

Während W. OSTWALD[1]) ursprünglich annahm, daß ein verhältnismäßig breites Gebiet eigentlicher Metastabilität, innerhalb dessen spontane Kristallisation nicht möglich sei, gegen das labile Gebiet durch eine scharfe „metastabile Grenze" abgetrennt werde, bei deren Überschreitung sofort spontane Kristallisation erfolgen müsse, zeigte ich[2]), daß völlig gleich behandelte Schmelzen bei ganz verschiedenen Temperaturen spontan kristallisieren, daß also entweder — falls man die metastabile Grenze bei relativ niedriger Temperatur annehmen will — im metastabilen Gebiet durch die Wirkung von Grenzflächeneinflüssen oder anderes doch spontane Kristallisation eintreten könne, oder aber — falls man die metastabile Grenze bei relativ hoher Temperatur annimmt — im labilen Gebiet nicht unbedingt nach kurzer Zeit spontane Kristallisation erfolgen müsse. F. W. KÜSTER[3]) hat darauf hingewiesen, daß bei einer bestimmten Temperatur T_n im Unterkühlungsgebiet ein aus Z_n Molekeln aufgebautes Kristallindividuum mit der Schmelze (deren Menge groß sei) im Gleichgewicht steht; je niedriger T_n, desto kleiner soll Z_n sein, d. h. die Größe des „wirksamen Keims" nimmt mit

---

[1]) *Z. physik. Ch.* 22 (1897), 289.

[2]) *Z. physik. Ch.* 25 (1898), 722; *Lieb. Ann.* 300 (1898), 217; s. dazu W. OSTWALDS Referat, *Z. physik. Ch.* 28 (1899), 175.

[3]) *Z. anorg. Ch.* 33 (1903), 363.

sinkender Temperatur ab, um schließlich bei der Temperatur T_e mit dem aus Z_e-Molekeln bestehenden minimalen wirksamen Keim, dem „Elementarparallelepiped" oder „Raumgitterelement" identisch zu werden. KÜSTER nimmt im Gegensatz zu OSTWALD die Möglichkeit spontaner Kristallisation im metastabilen Gebiet an. Während in diesem Gebiet mit zunehmender Unterkühlung die Wahrscheinlichkeit einer zur Bildung des wirksamen Keimes erforderlichen, durch die Molekularbewegung bedingten Konstellation von Z_n-Molekeln zunächst zunimmt, würde man schließlich von T_e an abwärts — von der Änderung der Molekularbewegung mit der Temperatur soll zunächst abgesehen werden — konstante Verhältnisse haben, und es soll nach KÜSTER bei T_e die Bedingung zur Bildung des Elementarkristalls gleichzeitig an vielen Stellen gegeben sein, so daß sofort spontane Kristallisation eintritt; auf Grund dieser Vorstellung nimmt KÜSTER eine wahre metastabile Grenze bei T_e an. Die letzte Schlußfolgerung scheint mir aber nicht bindend, vielmehr dürfte auch unterhalb T_e die zur spontanen Kristallisation erforderliche Konstellation längere Zeit ausbleiben können, und zwar um so leichter, je geringer die Molekularbewegung bei steigender Zähigkeit geworden ist.

P. OTHMER[1]) vertieft die OSTWALDsche Auffassung durch Betrachtungen, die den (ihm entgangenen) KÜSTERschen ähnlich sind, indem er das zwischen der Gleichgewichtstemperatur für einen großen Kristall mit der Schmelze (T_s) und der Gleichgewichtstemperatur für den Elementarkristall mit der Schmelze (T_e) liegende Temperaturintervall als eigentliches metastabiles Gebiet ohne spontanes Kristallisationsvermögen ansieht; aus seinen Versuchen schließt er auf sehr geringe Breite dieses Intervalls ($< 1^0$); meines Erachtens scheint es aber sehr wohl möglich, daß — wie auch KÜSTER annimmt — überhaupt bei jeder Temperatur durch geeignete momentane Konstellation ein Keim (Kristallisationszentrum, -kern) gebildet werden kann, und damit würde die Annahme einer eigentlichen metastabilen Grenze — von anderen Einwänden ganz abgesehen — ihre Bedeutung völlig verloren haben.

Ist es aber überhaupt denkbar, daß bei einer Temperatur T_n die zur Bildung eines mit der Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Keimes notwendige Zahl Z_n von Molekeln mit der zur Raumgitterbildung erforderlichen Konstellation innerhalb einer kleinen

---

[1]) *Z. anorg. Ch.* **91** (1915), 209.

Flüssigkeitsmenge und während eines verhältnismäßig kleinen Zeitraumes zusammentreffen wird? Nach den Versuchen W. OSTWALDS[1]) über den Einfluß der Korngröße auf die Keimwirkung und nach den Untersuchungen P. PAWLOWS[2]) über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von dem Teilchendurchmesser würde die Molekelzahl eines solchen Keimes im Gebiet geringer Unterkühlung mindestens von der Größenordnung 10^{10} sein. Wenn diese Größe auch auf Grund der weit exakteren Studien F. MEISSNERS[3]) über das von PAWLOW behandelte Problem herabgesetzt werden darf, bleibt sie doch noch so beträchtlich, daß man die oben gestellte Frage kaum bejahen möchte. G. TAMMANN[4]) und P. OEHMER[5]) nehmen an, daß in der Schmelze einzelne Molekeln infolge Änderung der inneren Energie „anisotrop" und dadurch befähigt werden, sich unterhalb des Schmelzpunktes des Elementarkristalls in die Raumgitterpunkte einzufügen; die Molekeln des entstandenen Elementarkristalls teilen dann ihren Schwingungszustand durch „Resonanz" („Influenz") den „isotropen" Molekeln mit und bedingen dadurch das Wachsen des Keimes. Meines Erachtens muß aber der Schmelzpunkt des Elementarkristalls sehr weit unterhalb des gewöhnlichen Fp. liegen, wenn nach MEISSNER die Herabsetzung der Schichtdicke einer Lamelle auf 0,8 μ bereits ein Sinken des Fp. um einige Zehntelgrade zur Folge hat; ich nehme daher an, daß die spontane Kristallisation bei geringer Unterkühlung noch anders gedeutet werden muß.

Offenbar kann eine einzelne „anisotrope" Molekel nicht ohne weiteres durch Resonanz auf ihre Nachbarmolekeln orientierend wirken; denn „frische", d. h. nicht hocherhitzte, aber keimfreie Schmelzen, enthalten eine gewisse Anzahl von „anisotropen" Molekeln, wie aus der Zunahme der Unterkühlungsneigung mit der Höhe und der Dauer der Erhitzung des Schmelzflusses hervorgeht, die durch Konzentrationsabnahme der „anisotropen" Molekeln erklärt werden muß; da aber nicht nur „gealterte", sondern auch „frische" Schmelzen sehr wohl unterkühlt werden können, darf man den einzelnen „anisotropen" Molekeln noch keine Keimbildungskraft zuschreiben. Treffen aber mehrere „anisotrope" Molekeln zusammen, so wird das Bestreben nach gesetzmäßiger, der Gitterordnung entsprechender

---

[1]) l. c.

[2]) *Z. physik. Ch.* 65 (1909), 1, 545; 68 (1910), 316; 74 (1910), 562.

[3]) *Z. anorg. Ch.* 110 (1920), 169.

[4]) Z. B. Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., 1921, S. 3 f.

[5]) l. c.

Orientierung herrschen, und unter günstigen Bedingungen ein geordneter Komplex, ein „Raumgitterbruchstück“, entstehen. Ein solches Gebilde wird auf die benachbarten „isotropen“ Molekeln eine Resonanzwirkung ausüben; doch wird diese im allgemeinen zu gering sein, um die Bildung eines beständigen Keimes zu veranlassen. Tritt aber eine Häufung von „Raumgitterbruchstücken“ ein, so kann das von ihnen ausgehende gesamte wirksame Kraftfeld stark und umfangreich genug sein, um alle in ihm enthaltenen Molekeln zu orientieren und somit einen in der Schmelze beständigen wirksamen Keim entstehen zu lassen. Daß die gewöhnliche Molekularassoziation sowohl der Bildung von „Raumgitterbruchstücken“, wie auch der Resonanzbeeinflussung günstig ist, erscheint sehr wahrscheinlich.[1] Ferner ist leicht ersichtlich, daß bei sinkender Temperatur, also bei Abnehmen der translatorischen und rotatorischen Bewegung der Molekeln, die Orientierung durch Resonanz zunächst erleichtert, gleichzeitig auch (wie schon erwähnt) die Größe des wirksamen Keimes eine günstigere wird, die Wahrscheinlichkeit der Häufung von „anisotropen“ Molekeln und „Raumgitterbruchstücken“ dagegen, und schließlich auch die Leichtigkeit der Orientierung, abnimmt.

Nun möge noch kurz der Schmelzvorgang betrachtet werden. Wie TAMMANN und OTHMER betonen, ist in „frischen“ Schmelzen eine gewisse Anzahl von „anisotropen“ Molekeln vorhanden, die durch längere oder höhere Erhitzung auf ein Minimum gebracht werden kann („Alterung“); der Vorgang „anisotrop ⟶ isotrop“ ist nicht reversibel. Die gleichen Vorstellungen übertrage ich auf „Raumgitterbruchstücke“. In Umkehrung der oben gekennzeichneten Vorstellung von der Bildung eines Keimes durch Zusammentritt mehrerer „Raumgitterbruchstücke“ nebst ihrer in Orientierung begriffenen Umgebung denke ich mir den Schmelzvorgang zunächst durch einen Zerfall des Raumgitters in Bruchstücke, anisotrope und isotrope Molekeln bedingt. Die „Alterung“ einer Schmelze (durch vorübergehende Erhitzung usw.) wird durch Zertrümmerung von Raumgitterbruchstücken und durch Isotropwerden anisotroper Molekeln bewirkt.

---

[1]) A. SMITS (Die Theorie der Allotropie 1921, S. 120 ff.) und F. SEKERA [*Kolloid-Ztschr.* 28 (1921), 254] stellen die Assoziation gänzlich in den Vordergrund; die wichtigste Frage scheint mir jedoch die zu sein: auf welche Weise kommt die Gitterordnung zustande?

Diese Vorstellungen sollen an der Hand der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuchsergebnisse geprüft werden.[1])

I. Über Kristallisation aus unterkühlten Schmelzen.

Bearbeitet von Elli Riffert.[2])

Mit 3 Figuren im Text.

1. Die räumliche Verteilung der Kerne bei spontaner Kristallisation.

Die kinetische Betrachtungsweise läßt erkennen, daß die räumliche Verteilung der Kerne innerhalb einer erstarrenden Schmelze eine rein zufällige sein müßte. K. Schaum[3]) hatte aber gefunden, daß gewisse „kritische" Stellen der Grenzflächen die Kristallisation begünstigen. Othmer, der den experimetellen Nachweis erbrachte, daß der Kristallisationsvorgang den Charakter einer Wahrscheinlichkeitsfunktion hat, erkannte ebenfalls den großen Einfluß der Oberfläche und nahm an, daß entweder in der Oberflächenschicht die Bedingungen für die Kernbildung besonders günstig seien, oder daß ein die Kristallisation erleichternder Einfluß der Gefäßwand vorliege; denn die Kernzahl erwies sich nicht allein von der Masse der Schmelze, sondern auch von der Größe der Oberfläche abhängig. Wir möchten den Einfluß der Grenzflächen als im allgemeinen weit vorherrschend ansehen; denn bei einer größeren Anzahl von Versuchen an Salol, m-Dinitrotoluol u. a., unter Ausschluß jeglichen Temperaturgefälles im Thermostaten, konnten wir Kernbildung nur an den Grenzen Schmelze/Glas oder Schmelze/Luft und besonders häufig an der „Dreiphasengrenze" Schmelze/Glas/Luft beobachten. Es schien uns nun wichtig, die Beobachtungen Schaums wesentlich zu erweitern und festzustellen, ob bei vielfach wiederholten Kristallisationen eines Schmelzflusses unter möglichst gleichen Bedingungen sich häufig besondere Stellen als Orte der Kernbildung auszeichnen; damit würde der Oberflächeneinfluß sich wenigstens zum Teil als Wirkung gewisser „kritischer" Stellen der Gefäßwand erweisen.

Untersuchungsmethode. Da für unsere Versuche eine im Verhältnis zur Masse große Oberfläche günstig war, verwendeten wir mikroskopische Schmelzpräparate, d. h. zwischen Objektträger

---

[1]) Weiteres auf Grund von Interferometerstudien gewonnenes Material wird in einer späteren Abhandlung mitgeteilt.

[2]) Gießener Dissertation 1919; s. auch *Die Naturwissenschaften* 6 (1918), 540.

[3]) l. c. S. 241; s. auch „Die Arten der Isomerie" 1897; ferner besonders K. Schaum und F. Schoenbeck, *Ann. d. Phys.* 8 (1902), 652.

und Deckglas (Kantenlänge meist 32 mm) befindliche dünne Schmelzflußschichten; das hat u. a. auch den Vorteil, bequem in polarisiertem Licht beobachten zu können, falls erforderlich. Mittels einer vertikal angeordneten Projektionsvorrichtung wurde das vergrößerte Bild des (der Abkühlung unterworfenen oder im Luftthermostaten bei konstanter Temperatur gehaltenen) Präparates auf ein horizontal gestelltes Zeichenbrett geworfen; auf diesem war ein Stück Papier befestigt, in das die Umrandung des Deckglases sowie eine Marke im Präparat genau eingezeichnet wurden; dadurch war es möglich, für alle Versuche das Bild in völlig gleicher Weise auf der Zeichenebene zu orientieren.[1]) Sobald ein Kern im Präparat auftrat, wurde sein Ausgangspunkt, das Kristallisationszentrum, mit einem spitzen Bleistift markiert und die Nummer der Schmelzung daneben notiert; alle nach einer bestimmten Schmelzung auftretenden Kerne bekamen also die gleiche Ziffer.

In dem so gewonnenen statistischen Bild wurde das gesamte Feld in zwei flächengleiche Zonen — eine „Außen"- und eine „Innenzone" — geteilt; für beide wurde die Kernzahl getrennt ermittelt; außerdem wurde diese Größe noch für den Deckglasrand („Randpartie") besonders festgestellt. In den Tabellen 1 und 2 sind diese drei Zahlen neben der gesamten Kernzahl und der Zahl der Schmelzungen in den Kolonnen I und II eingetragen; um eine eventuelle zeitliche Änderung im Verhalten des Präparates während der ganzen Versuchsserie erkennen zu können, wurde in Tab. 1 das prozentische Verhältnis der Kernzahlen für das erste, zweite und dritte Drittel der Schmelzungen — auf jedes der genannten drei Gebiete bezogen — in den Kolonnen III verzeichnet.

Bei der Auswahl der Versuchsstoffe war zu fordern:

1. Daß die Kernbildung bei langsamer Abkühlung oder bei geeigneter, konstant gehaltener Temperatur in angemessener Zeit nach der Schmelzung einsetzt.

2. Daß die Kernzahl nicht zu groß ist.

3. Daß die Kristallisationsgeschwindigkeit einen mittleren Wert hat.

4. Daß der Kern und sein Kristallisationszentrum möglichst leicht zu erkennen sind.

---

[1]) Einige Versuchsreihen konnten mit Hilfe eines Edingerschen Zeichenapparates durchgeführt werden, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. Dr. B. Henneberg zu großem Danke verpflichtet sind.

Tabelle 1.

Versuchsreihe Nr.	I. Zahl der Schmelzungen	II. Kernzahl: Gesamt	Randpartie	Außenzone	Innenzone	III. Es entfielen bei den Erstarrungen	auf die Randpartie %	Außenzone %	Innenzone %
						1—10	18	77	0
I	30	55	17	27	11	11—20	58	0	45
			(31%)	(49%)	(20%)	21—30	24	33	55
						1— 8	30	49	0
II	24	52	21	31	0	9—16	19	38	0
			(44%)	(56%)	(0%)	17—24	51	13	0
						1—23	30	30	37
III	69	114	10	66	38	24—46	50	28	42
			(9%)	(57%)	(34%)	47—69	20	42	21
						1—12	54	44	26
IV	36	100	30	63	7	13—24	23	37	74
			(30%)	(63%)	(7%)	25—36	23	19	0
						1—19	78	19	32
V	57	91	9	51	31	20—38	22	43	10
			(10%)	(56%)	(34%)	39—57	0	38	58

Tabelle 2.

Versuchsreihe Nr.	I. Zahl der Schmelz.	II. Kernzahl: Gesamt	Randpartie	Außenzone	Innenz.	III. Kristallisationstemperatur nach der Schmelzung Nr. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
VI	12	12	1	8	3	37,5	38,3	37,5	40,3	41,5	38,0	41,0	40,8	38,5	37,3	43,0	37,0
VII	10	12	2	6	4	38,5	46,0 (3)	37,8	38,0	38,5	37,5	38,5	40,5	39,5	40,0	—	—
VIII	6	8	4	2	2	49,0	49,3 (3)	48,5	49,5	48,5	48,0	—	—	—	—	—	—
IX	10	12	4	3	5	50,0	47,5 (2)	48,5	50,0	47,0	45,5	47,0 (2)	45,0	51,0	45,3	—	—
X	9	9	0 (an d. Luftblase: 1)	7	1	55,0	51,0	52,5	52,0	51,0	51,5	51,0	51,0	50,0	—	—	—
			dünne Schicht	dicke Schicht													
XI	25	40	22	17 (an der Luftblase: 1)													
XII	20	45	18	27													

Aus einer großen Anzahl von Stoffen haben wir als besonders geeignet das m-Dinitrotoluol, Fp. 70°, befunden; diese Substanz liefert bei der Erstarrung in einem bequemen Temperaturgebiet schöne Sphärolithe mit sehr kleinem Zentralkern von mittlerer Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ergebnisse. Mit dieser Substanz wurden zunächst 5 Versuchsreihen (Tab. 1, I—V) bei freiwilliger Abkühlung des Präparates

an der Luft durchgeführt; sodann wurden, um das Verhalten bei ganz langsam sinkender Temperatur kennen zu lernen, die Versuchsreihen VI—IX (Tab. 2) in einem Luftthermostaten gewonnen, dessen nähere Beschreibung an anderer Stelle gegeben wird; die Ergebnisse der Serien VI—VIII sind im polarisierten Licht gewonnen worden; es zeigte sich, daß in diesem Falle kein besonderer Vorteil mit der Verwendung polarisierten Lichtes verknüpft ist. Da bei dieser Behandlungsweise der Schmelze, d. h. bei nahezu konstant gehaltener Temperatur, keine Unterschiede gegenüber den Ergebnissen bei verhältnismäßig schneller Abkühlung gefunden wurden, begnügten wir uns mit kurzen Versuchsreihen. In der Tab. 2 sind in der Kolonne III eingetragen die Temperatur der Kernbildung, sowie (darunter eingeklammert) die Kernzahl (falls > 1) für die einzelnen Versuche.

Die Versuchsreihe X (Tab. 2) wurde mit einem Präparat durchgeführt, bei dem eine Luftblase unter dem Deckglas erzeugt war; die Reihe XI mit einem Präparat, dessen Objektträger eine konkave Vertiefung hatte, so daß die Schmelze eine Zone von gleichmäßiger geringer Schichtdicke und eine solche von veränderlicher, stark zunehmender Dicke, in der sich auch eine Luftblase befand, aufwies. Im Präparat XII war die Schichtdicke durch einseitige Erhöhung des Deckglases mittels dünnen Glasblättchens keilförmig gestaltet.

Überblicken wir die in den Tabb. 1—2 niedergelegten Ergebnisse, so fällt zunächst die starke Begünstigung der Kernbildung durch den Rand des Deckglases auf; Keimwirkungen oder Einflüsse eines Temperaturgefälles waren, wie besonders die Versuche VI—IX zeigen, ausgeschlossen. Daß es sich ferner nicht um einen alleinigen Einfluß der Grenze Schmelze/Luft handelt, geht aus der äußerst geringen Wirksamkeit dieser Grenze bei Luftblasen hervor. Versuche von G. Reboul[1]) ließen vermuten, daß sich dabei ein begünstigender Einfluß stark gekrümmter Oberflächen bemerkbar machen könne. Zur Prüfung dieser Anschauungen brachten wir vier Nadeln, die Spitze nach oben gerichtet, in eine Schmelze von m-Dinitrotuol hinein; durch Beobachtung im Thermostaten konnten wir bei einem von 7 Versuchen das Auftreten von je 1 Kern an 2 Spitzen feststellen; die weitaus meisten Kerne traten an den Grenzen Schmelze/Glas und Schmelze/Luft auf. Mit Flußsäure angeätzte, mittels des

[1]) *C. R.* 167 (1918), 331; *Centralbl.* 1919, I, 76.

Diamanten geritzte Partien eines Objektträgers haben nach unseren Versuchen keinen merklich günstigen Einfluß auf die Kristallbildung; ebensowenig konnten wir eine Wirksamkeit eingestreuter Partikelchen von Fremdkörpern (Quarz, Kalkspat, Gips, Glimmer, Steinsalz u. a.) feststellen. Ob eine Dreiphasengrenze, wie sie in der Berührungszone Schmelze/Deckglas/Luft vorliegt, auch in anderen Fällen, besonders vielleicht bei starker Oberflächenkrümmung der festen und evtl. auch der flüssigen Phase, die Kernbildung begünstigt, müssen weitere Versuche entscheiden. Möglicherweise hängt hier die günstige Wirkung mit dem Sprung in der Oberflächenspannung der Schmelze zusammen.

Ferner ist die Begünstigung der Kernbildung in der äußeren Zone auffallend; man könnte daran denken, daß die Schichtdicken in der äußeren und in der inneren Zone verschieden sind, da bei der Herstellung des Präparates zwecks Verteilung der Schmelze ein leichter Druck auf die Mittelpartie des Deckglases ausgeübt, dieses also etwas durchgebogen wurde; die Versuchsreihen XI und XII sprechen (besonders bei Betrachtung der hier nicht reproduzierten statistischen Bilder) nicht zugunsten einer solchen Auffassung. Auch glauben wir nicht, daß eine ungleichmäßige Reinigung des Deckglases die Ursache der Erscheinung sein könnte. Vielleicht spielen hier wie auch bei der oben erörterten Randwirkung mechanische Einflüsse mit; denn wie im Abschnitt 3 gezeigt wird, begünstigen Druck und Scherung die Kristallbildung, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die oben besprochene Begünstigung der Kristallisation in der äußeren Zone auf eine durch elastische Nachwirkungen hervorgerufene Scherung durch das Deckglas zurückzuführen ist; daß in der Mitte des Feldes trotz der Druckwirkung bei der Herstellung des Präparates keine Kernhäufung eintritt, was man nach den im Abschnitt 3 mitgeteilten Beobachtungen vermuten könnte, ist dadurch zu erklären, daß der Druck bei der Herstellung des Präparates noch im stabilen Flüssigkeitsgebiet ausgeübt wird; die Begünstigung der Kernbildung infolge mechanischer Einflüsse tritt natürlich erst im (metastabilen) Unterkühlungsgebiet ein.

Bei fast allen Präparaten ist das Auftreten „kritischer“ Stellen beobachtet worden; die Tab. 3 zeigt unter II und III, wie viele „kritische“ Stellen in den einzelnen Präparaten aufgetreten sind, wie oft an ihnen ein Kern gebildet wurde und bei welchen Erstarrungen; die Nummern der letzteren sind für jede „kritische“ Stelle in einer eckigen Klammer zusammengefaßt; die Fig. 1 zeigt

eines der gewonnenen statistischen Bilder; Stellen, an denen mehr als einmal ein Kern auftrat, sind durch ein Fähnchen gekennzeichnet, dessen Strichzahl der Zahl der Kernbildungen an dieser Stelle entspricht.

Tabelle 3.

Versuchs-serie Nr.	I. Zahl der Schmelz.	II. n-malige Kernbldg. an d. näml. krit. Stelle $n =$	III. Kritische Stellen [Nummern der betreffenden Erstarrungen] Randpartie	Außenzone	Innenzone
I	30	8	—	[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]	—
		5	[13, 26, 28, 29, 30]	—	—
		4	—	[3, 4, 6, 9]	—
		3	[1, 2, 3]	—	[11, 12, 21]
		2	[14, 16] [17, 18]	[1, 2] [12, 16] [21, 28] [25, 26]	[20, 23]
II	24	4	[1, 2, 4, 5]	—	—
		3	[16, 21, 22] [21, 22, 23] [21, 22, 24]	[2, 3, 4] [2, 4, 23]	—
		2	—	[3, 14] [5, 10]	—
III	69	8	—	—	[10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19] [29, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 40]
		7	—	[55, 60, 62, 63, 64, 68, 69]	—
		5	[42, 43, 44, 46, 56]	—	[52, 53, 54, 55, 56]
		4	—	[7, 8, 10, 11]	—
		3	—	[1, 2, 5] [24, 26, 58]	[26, 27, 28]
		2	—	[19, 50] [25, 68] [43, 61] [45, 51] [59, 68]	[23, 24] [38, 39]
IV	36	6	—	[4, 8, 9, 16, 25, 36]	—
		5	[1, 2, 3, 4, 11]	[2, 10, 15, 30, 32] [10, 11, 12, 14, 16]	—
		3	[12, 13, 14]	[6, 7, 28] [10, 15, 17] [12, 20, 22] [26, 31, 35]	—
		2	[9, 19] [19, 23]	[4, 5] [7, 13] [8, 32] [11, 12] [19, 20] [21, 26] [29, 30]	[27, 28]
V	57	5	—	—	[16, 17, 18, 19, 20]
		3	—	[36, 37, 38] [38, 39, 40]	[55, 56, 57]
		2	—	[23, 24] [27, 47] [29, 46] [30, 31] [33, 34] [42, 44] [51, 52]	[10, 11] [42, 47]
VI	12	6	—	[1, 2, 3, 4, 5, 7]	—
X	9	3	—	[4, 5, 6]	—
			dünne Schicht		dicke Schicht
XI	25	6	—		[1, 13, 18, 19, 20, 21]
		3	[16, 17, 18]		—
XII	20	5	—		[1, 7, 8, 11, 13]
		3	[18, 19, 20]		—
		2	[1, 4] [10, 14] [11, 12] [16, 17]		[10, 12] [11, 13] [11, 14]

Um Näheres über die Natur der „kritischen" Stellen zu erfahren, nahmen wir eine große Anzahl von statistischen Bildern am Phenyl-β-naphthylamin, Fp. 108° auf; dieser Stoff gibt ebenso schöne Sphärolithe wie das m-Dinitrotoluol, besitzt aber, was für die Behandlung der vorliegenden Frage zweckmäßig schien, eine bedeutend höhere Kernzahl im mittleren Temperaturintervall. In einem Luftbad wurden mehrere Präparate auf ca. 120° erhitzt, dann langsam abgekühlt; nach vollständiger Erstarrung wurde das statistische Bild aufgenommen. Bei Präparaten, die sehr ausgesprochene kritische Stellen zeigten, wurde nach einer größeren Reihe von Schmelzungen das

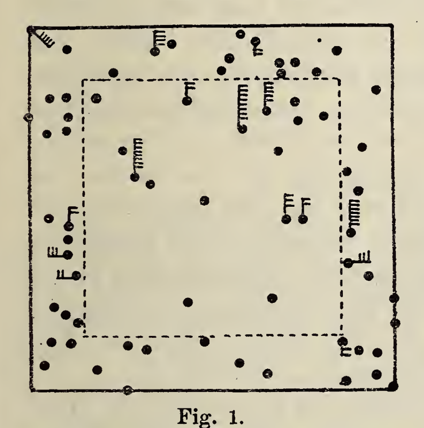


Fig. 1.
Statistisches Bild der Kernverteilung bei m-Dinitrotoluol entsprechend Versuchsreihe III, Tab. 1. Innenzone durch Strichelung markiert.

Fig. 2.
Statistisches Bild betreffend die Beständigkeit von kritischen Stellen bei Deckglasverschiebung in d. Richtung → (Stoff: Phenyl-β-naphthylamin).

Deckglas verschoben; während die Kerne der ersten Schmelzungsserie mit ● bezeichnet wurden, erhielten die nach der Verschiebung des Deckglases auftretenden das Zeichen ○, die nach einer ev. zweiten Verschiebung beobachteten das Zeichen △. (S. die aus Bruchstücken von mehreren statistischen Einzelbildern zusammengesetzte Fig. 2.) In manchen Fällen ließ sich erkennen, daß die kritische Stelle ihren Sitz am Deckglas hatte, während sie in anderen Fällen dem Objektträger angehört; letzteres ist beispielsweise an dem in Fig. 2 bei *a* skizzierten Präparat der Fall gewesen, bei dem die Deckglasverschiebung in der Pfeilrichtung erfolgt war. Bisweilen wird eine sehr ausgeprägte kritische Stelle durch die Deckglasverschiebung zerstört (z. B. bei *b*); andererseits treten auch mitunter nach der Deckglasverschiebung neue kritische Stellen in Wirk-

samkeit (z. B. bei *c*). Ob kritische Stellen, die nach den Verschiebungen an der nämlichen Stelle oder an sehr nahe benachbarten Orten im statistischen Bild auftreten (s. bei *d*), miteinander im Zusammenhang stehen oder Zufallserscheinungen sind, kann vorläufig nicht mit Sicherheit entschieden werden; da derartige Fälle häufig sind, möchte man eher an einen inneren Zusammenhang glauben, etwa an die Wirkung von schwebenden Fremdkörperchen (trotz der negativen Ergebnisse auf S. 249); jedenfalls konnten wir an dem Präparat der Fig. 2*a* im Zentrum des Sphärolithen an der ausgezeichneten kritischen Stelle unter dem Mikroskop ein rötliches Körnchen erkennen.

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen kann man schließen, daß die Kernbildung vornehmlich in Grenzflächen beginnt, daß spezifische, chemische und physikalische Eigenschaften des angrenzenden Mediums, welche die Kristallisation zu begünstigen vermöchten, nicht angegeben werden können; daß die Gestalt der Grenzfläche (Krümmungsgrad) ohne wesentlichen Einfluß zu sein scheint; die Bevorzugung der Grenzfläche deutet aber auf eine Mitwirkung der Oberflächenkräfte bei der Kernbildung; und es erscheint bemerkenswert, daß diese durch die Dreiphasengrenze begünstigt wird, an der (wie oben schon erwähnt) die Oberflächenspannung der Schmelze einen Sprung aufweist.[1]) Auch an den Einfluß statischer bzw. dynamischer Wirkungen sei hier erinnert (s. Abschnitt 3).

Von besonderem Interesse erscheint die Frage nach der Wirksamkeit der Grenzflächen und besonders der kritischen Stellen, auf deren Vorhandensein die Ungleichförmigkeit der Kernverteilung in den Zweiphasengrenzen zum großen, vielleicht größten Teil zurückzuführen ist. Hält man an den oben (S. 243 f) geschilderten Vorstellungen fest, so kann man annehmen, daß die Raumgitterbruchstücke ev. auch die anisotropen Molekeln, die gewissermaßen als in der Schmelze gelöste fremde Stoffe anzusehen sind, sich in der Oberfläche anreichern, und daß an den kritischen Stellen eine, durch irgendwelche nicht näher bekannte Beschaffenheit der Gefäßwand bedingte, starke Adsorption jener Gebilde stattgefunden hat.

Kol. III der Tab. 1 läßt keinen Einfluß der Zeit bzw. der Häufigkeit der Schmelzungen auf die örtliche Verteilung der Kerne erkennen; dagegen deutet die Tab. 4, welche zwei mit Phenyl-β-naphthylamin ausgeführte Versuchsreihen wiedergibt, auf eine Abnahme der gesamten Kernzahl mit der Häufigkeit der Schmelzungen; und

[1]) S. dazu E. Rie, *Wiener Anzeiger* **1920**, Nr. 12; *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **1921**, 33.

Kol. III der Tab. 2 zeigt, daß die Neigung zur Unterkühlung bei verschiedenen Schmelzpräparaten des nämlichen Stoffes, eine recht verschiedene ist.[1])

Tabelle 4.

Versuchsreihe I.						Versuchsreihe II.					
Erstarrung Nr.	Kernzahl	Δ gegen Mittel	Erstarrung Nr.	Kernzahl	Δ gegen Mittel	Erstarrung Nr.	Kernzahl	Δ gegen Mittel	Erstarrung Nr.	Kernzahl	Δ gegen Mittel
1	18	+ 5	9	6	− 7	1	18	+ 9	9	8	− 1
2	18	+ 5	10	3	−10	2	12	+ 3	10	8	− 1
3	32	+19	11	7	− 6	3	13	+ 4	11	9	± 0
4	21	+ 8	12	13	± 0	4	9	± 0	12	6	− 3
5	16	+ 1	13	10	− 3	5	10	+ 1	13	3	− 6
6	16	+ 1	14	8	− 5	6	13	+ 4	14	10	+ 1
7	11	− 2	15	8	− 5	7	8	− 1	15	9	± 0
8	10	− 3	16	13	± 0	8	6	− 3	16	9	± 0

2. Die absolute Kernzahl.

Wie TAMMANN[2]) gefunden hat, besitzt die Temperaturkurve für die relative, d. h. für die in der Zeiteinheit innerhalb der Volumeinheit gebildete Kernzahl ein Maximum. Die experimentelle Festlegung dieser Kurvenform kann naturgemäß nur an solchen Stoffen geschehen, bei denen die Kernbildungsgeschwindigkeit in dem zwischen der Beobachtungs- und der Erstarrungstemperatur gelegenen Gebiet so gering ist, daß die Schmelze durch dieses Temperaturintervall hindurch abgeschreckt werden kann, ohne daß Kernbildung eintritt. Das ist nur bei einer nicht sehr großen Anzahl von Stoffen durchführbar, von denen einige schon beim Schmelzen Zersetzungserscheinungen aufweisen, wodurch die Kurvenform mit beeinflußt werden kann. Auch müssen die bei tiefen Temperaturen „exponierten" Proben dieser Stoffe (von wenigen Ausnahmen abgesehen) der sehr geringen Kristallisationsgeschwindigkeit wegen bei höheren Temperaturen „entwickelt" werden, was immerhin etwas mißlich ist. Es wäre deshalb erwünscht, auch für die überaus zahlreichen Stoffe mit großer Kernbildungsgeschwindigkeit in jenem Temperaturintervall eine Methode zur Ermittlung der relativen K. Z. zu begründen. Das erscheint, wie TAMMANN gezeigt hat, dadurch möglich, daß man zunächst die absolute, d. h. die während der ganzen Erstarrungszeit innerhalb der Volumeinheit gebildete K. Z. ermittelt,

[1]) S. dazu K. SCHAUM, l. c. S. 241; 245.

[2]) *Z. phys. Chem.* 25 (1898), 440. Kristallisieren und Schmelzen (1903), S. 148.

indem man außerordentlich schnell auf die einzelnen Beobachtungstemperaturen abschreckt. Kennt man noch die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur, so kann man aus Zahl, Größe und Verteilung der Sphärolithe oder Kristallite Schlüsse auf die Gestalt der Kurve für die relative K. Z. ziehen; z. B. ist im Gebiet konstanter maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit die Zahl der Sphärolithe oder dgl. ein Maß für die relative K. Z.[1]). Die Ermittlung der absoluten K. Z. ist ferner aus dem Grunde von Wert, weil sie uns — besonders wenn die Erstarrung bei konstanter oder langsam sinkender Temperatur erfolgte — eine Vorstellung der inneren Struktur erstarrter Schmelzen organischer und anorganischer Verbindungen oder nichtmetallischer Elemente liefert, die nicht, wie bei Metallen und gewissen Metallverbindungen, an Schliffflächen zu ermitteln ist. Schließlich hat die Feststellung der absoluten K. Z. noch insofern Bedeutung, als die relative K. Z. infolge Grenzflächenwirkung in den ersten Zeiteinheiten besonders groß sein kann.

Die Beobachtung mikroskopischer Schmelzpräparate (s. S. 245f.) bietet ein gutes Hilfsmittel zur Ermittlung der absoluten K. Z., die sich in Schmelzröhrchen oder dgl. natürlich nicht feststellen läßt; sie erleichtert auch in hohem Grade die Erkennung polymorpher Formen; mit Vorteil läßt sie sich auch in der Weise verwenden, daß die Erhitzung der Schmelze in einem besonderen Gefäß vorgenommen wird, so daß Einflüsse der Veränderung der Grenzschicht durch die Erhitzung ausgeschlossen werden können.

Die Beobachtungen geschahen auf folgende Weise: die Präparate wurden zur Erzielung von Keimfreiheit während genügender Zeit einige Grade über den Fp. erhitzt und dann in Quecksilber getaucht, das in einem Bad von bestimmter Temperatur stand. Die unterhalb des Fp. von Quecksilber liegenden Temperaturen erzielten wir mittels Äther-Kohlensäure; die Präparate auf Quarzglas-Objektträgern wurden direkt in dieses Gemisch eingetaucht; eine Beschädigung der Substanzschicht durch den Äther trat kaum ein. Nach völliger Erstarrung des Präparates wurden die pro Flächeneinheit entstandenen Kerne mit bloßem Auge, mittels Lupe oder mittels Mikroskop ausgezählt; die aus mehreren Beobachtungsreihen sich ergebenden Mittelwerte sind zur Konstruktion der in den Fig. 3 wiedergegebenen Kurven verwendet worden.

---

[1]) S. dazu E. Bekier, *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 178; G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie 2. Aufl. (1921), S. 13.

Die Kurven für die absolute K. Z. bei m-Dinitrotoluol, Fp. 70°, p-Toluidin, Fp. 42,8° und Reten, Fp. 99° (s. Fig. 3, Kurve I, II, III), zeigen zunächst einen ganz ähnlichen Verlauf, wie die Kurven für die relative K. Z., d. h. erst ein langsames (s. Kurventeil *a* beim m-Dinitrotoluol), dann ein schnelles (*b*) Ansteigen; wollte man die absoluten K. Z.-Kurven für dieses Gebiet in die relativen umwandeln, so müßte man, da bei tieferen Temperaturen innerhalb sehr kurzer Zeit vollständige Kristallisation eintritt, die Ordinaten im Intervall

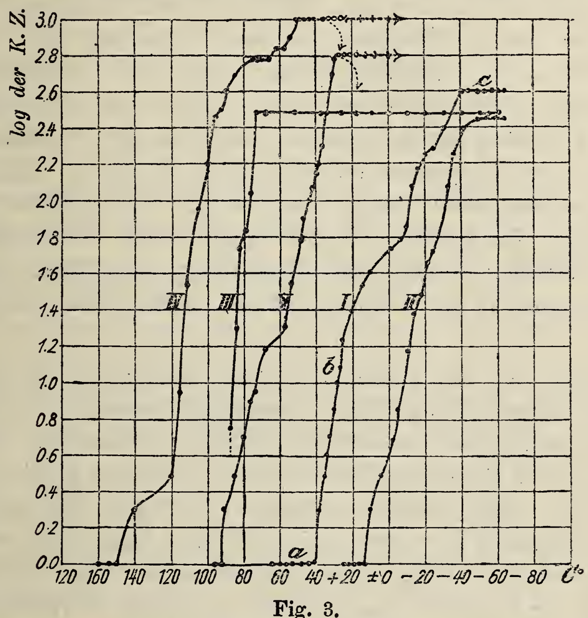


Fig. 3.

Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur.

I: m-Dinitrotoluol Fp. 70° III: Reten Fp. 99°
II: p-Toluidin . . . Fp. 42,8° IV: Mannit Fp. 166°
V: m-Dimethylanthranol Fp. 105°

höherer Temperaturen erniedrigen. Was das scheinbare Konstantwerden der absoluten K. Z. bei noch tieferen Temperaturen (*c*) anbetrifft, so ist zu bedenken, daß wegen der hohen K. Z. und der großen Kristallisationsgeschwindigkeit, welche diese Stoffe bei der Temperatur Tc_0, d. h. bei Beginn des Intervalls *c*, besitzen, beim Durchgang durch diesen Temperaturpunkt wahrscheinlich schon weitgehende Kristallisation eintritt; die durch das Kurvenstück *c* dargestellten Mittelwerte sind also vorwiegend wohl Wiederholungen des Wertes für die Anfangstemperatur Tc_0. Bei derartigen Stoffen

dürfte es demnach kaum möglich sein, durch Abschreckung — auch wenn diese unter noch günstigeren Verhältnissen, etwa zwischen zwei sehr dünnen Quarzglas- oder Glimmerblättchen erfolgte — zum glasig-amorphen Zustand zu gelangen. Wie die genannten drei Stoffe verhielten sich ∼ 185 unter 200 untersuchten Substanzen, die bei Temperaturen bis zu -65^0 rasch vollständig kristallisierten, deren Kristallisationsgeschwindigkeit also keine besonders starke Abnahme aufweist und deren relative K. Z. keine Überschreitung eines Maximums erkennen läßt. Man darf wohl annehmen, daß in erster Linie geringe Zunahme der inneren Reibung mit sinkender Temperatur dieses Verhalten bedingt, und daß andererseits die Tammannsche Form der relativen K. Z.-Kurve auf dem entgegengesetzten Verhalten der betreffenden Stoffe, mitunter vielleicht mitbeeinflußt durch Zersetzungserscheinungen, beruht. — Bei keinem der untersuchten Stoffe konnte eine Zunahme der Sphärolithengröße mit sinkender Temperatur, die auf eine Abnahme des Verhältnisses relative Kernzahl: lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, also ev. auf ein Maximum in der K. Z.-Kurve hätte schließen lassen, beobachtet werden.[1])

Versuche, die mit einzelnen Stoffen, wie Mannit, Fp. 166^0, m-Dimethylanthranol, Fp. 105^0 u. a. ausgeführt wurden, bei denen die innere Reibung relativ schnell mit sinkender Temperatur zunimmt, ergaben bei der Ermittlung der absoluten K. Z. die gleiche Kurvenform, wie die wenig viskosen Schmelzen (s. Fig. 3, Kurven IV, V). Bei der Ermittlung der relativen K. Z. kann man aber, wie nach den in Abschnitt 1 mitgeteilten Beobachtungen über die örtliche Verteilung der Kerne zu erwarten war, verschiedene Kurvenform erhalten, je nachdem man der Berechnung die Auszählung auf der ganzen Präparatenfläche oder die in der kernreichsten Partie durchgeführte zugrunde legt. Bei den genannten Stoffen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit groß genug, um die Auszählungen nach einer Expositionszeit von 1 Minute ohne Entwicklung vornehmen zu können. Bei Mannit blieb von ca. 48^0 an ein mit sinkender Temperatur immer größer werdender Teil der Präparatenfläche glasig, während ein anderer Teil einen dichten Kernhaufen aufwies. Nach Reduktion auf die Flächeneinheit lieferte die Auszählung der ganzen Fläche die Kurvenstücke - - -, die kernreichste Partie die Kurvenstücke ∘∘∘. Letztere endigen natürlich in den Temperaturpunkten,

[1]) S. dazu E. Bekier sowie G. Tammann, l. c. S. 254.

bei denen nach einer Exposition von 1 Minute keine Kerne mehr zu beobachten waren; entwickelt man nach Exposition in diesem Intervall bei passender Temperatur, so erhält man eine Verlängerung der Kurven durch die Stücke +++.

3. Versuche über erzwungene Kristallisation.

Im Abschnitt 1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß lokaler Druck die Keimwirkung begünstigt. Das ist besonders gut an viskosen Schmelzen mit geringer K. Z. zu beobachten. Preßt man ein Schmelzpräparat aus Mannit an einer Stelle stark durch Aufschrauben einer Metallspitze, so bildet sich bei Temperaturen zwischen 39° und 25° an der gedrückten Stelle und in ihrer Umgebung ein nach außen hin weniger dicht werdender Kernhaufen. Übt man auf das Deckglas eines unterkühlten Schmelzpräparates von Mannit, m-Dinitrotoluol oder dgl. mittels eines zugespitzten Hölzchens einen lokalen, kurzdauernden Druck aus, so treten an der Druckstelle gewöhnlich sofort oder sehr bald Kerne auf. Vielleicht spielt hier auch die im nächsten Absatz erwähnte Scherung mit; denn eine ganz geringe Verschiebung des Deckglases durch schrägen Druck erwies sich als besonders wirksam.

Schaum[1]) hatte gefunden, daß schon bei sehr geringer Unterkühlung mechanische Erschütterungen Kernbildung hervorrufen können. Bei eingehender Wiederholung und Erweiterung dieser Versuche wurde festgestellt, daß auf die Grenzfläche Glas/Schmelze ausgeübte Stöße und besonders Scherungen wirksam sind.

Versuche, die Kristallisation durch Wirbelerregung in der unterkühlten Schmelze, etwa bei schnellem Durchsaugen durch Kapillaren, zu beschleunigen, hatten kein positives Ergebnis. Die Aufhebung der Unterkühlung durch Erschütterung ist vielleicht vorwiegend auf Vergrößerung der Benetzungsfläche und dadurch bedingtes Wirksamwerden neuer kritischer Stellen zurückzuführen.

Da sowohl bei der Assoziation wie auch bei der Einordnung ins Raumgitter elektrische Kräfte wirksam sind, wurde versucht, die Kristallisation auf elektrischem Wege zu begünstigen. In ein mit unterkühltem Salol gefülltes Gefäß tauchten 2 Elektroden; während ohne elektrische Felderregung die Kerne bei langsam sinkender Temperatur immer an der Grenzfläche Schmelze/Glas oder Schmelze/Luft auftraten, wurden nach Erregung eines starken Feldes mittels Influenzmaschine unter 19 Versuchen 7mal je 1 Kristallisation an

---

[1]) l. c., S. 241; 245.

jenen Grenzflächen, dagegen 16 mal Kernbildung an den Elektroden (darunter 14 mal an der nämlichen) beobachtet, wobei 2 mal 2, 1 mal 3 Kerne auftraten. Ob hier mehr als Zufall vorliegt, sollen weitere Versuche entscheiden. Es sei noch erwähnt, daß bei Einwirkung eines Wechselfeldes keinerlei auffällige Erscheinungen beobachtet wurden.

4. Die Aggregatbildung in Schmelzpräparaten.

Die Untersuchung des unter den verschiedensten Bedingungen zur Ausbildung gelangenden Kristallhabitus an Schmelzpräparaten wird späterhin möglicherweise wichtige Beiträge zur Raumgitterlehre liefern. Es ist deshalb wünschenswert, das Aussehen eines im Schmelzpräparat entstandenen Kristallaggregates mit wenigen Worten schildern zu können, was auch bei Studien über Polymorphismus von Wert ist. Eine Nomenklatur für die Aggregatbildungen hat bereits O. Lehmann [1]) gegeben. Im folgenden soll versucht werden, die Systematik noch etwas weiter auszubauen.

Es lassen sich zwei Grundtypen des Kristallwachstums in Schmelzpräparaten unterscheiden: I. Von den Zentren (Kernen) aus erfolgt die Kristallisation strahlig, d. h. in mehr oder weniger deutlich radialer Anordnung, zum mindesten unter Verzweigung der Kristallindividuen; die Sphärolithe, die Sphärokristalle und nahestehende Formen sind hierher zu rechnen. II. Die Kerne breiten sich flächenhaft ohne Verzweigung oder ähnl. aus; es entstehen Kristallite. Bei der Untersuchung von ca. 200 organischen Stoffen erwies es sich als zweckmäßig, diese beiden Haupttypen noch in folgender Weise zu teilen:

I. Strahlige Aggregate.

1. Radiale Anordnung der einzelnen, meist nadelförmigen Individuen (radialfasrige Struktur); Kristallisationszentrum: häufig ein winziges Kriställchen; bisweilen ein Fremdkörperchen, Luftbläschen; manchmal kein eigentliches Zentrum erkennbar. Die einzelnen Sphärolithe grenzen sich in unregelmäßigen Figuren scharf voneinander ab. Jede Kristallnadel zeigt zwischen gekreuzten Nicols in ihrer ganzen Länge einheitliche Auslöschung; die Sphärolithe geben also ein dunkles Auslöschungskreuz. Beispiele: Tolylphenylcarbinol; m-Dinitrotoluol; Menthol (β- und γ-Modifikation); p-Toluidin; Mannit; Benzil; Benzoin; α-Naphthol; Azoxybenzol u. a. ($\sim$ 60 unter 200). Bisweilen zeigen die Spärolithe sehr langsam kristal-

[1]) Molekularphysik Bd. I (1888), S. 354 ff., 378 ff.

lisierender Stoffe konzentrische Ringe, die an „Jahresringe“ erinnern, und wie schon FRANKENHEIM erkannt hatte, auf Schwankungen der Kristallisationsgeschwindigkeit infolge Schwankungen der Temperatur zurückzuführen sind. Beispiele: m-Mononitrotriphenylharnstoff; o-Azoxybenzanilid; Diamidobenzidin; Benzoyl-p-nitrodiphenylamin.

2. Büschelförmige Anordnung der einzelnen, oft ziemlich breiten Individuen (fächer-, farnkrautartige Struktur); im Kristallisationszentrum ist ein Individuum von geringer oder mittlerer Ausdehnung erkennbar, das sich verzweigt hat; auch die von diesem Kern ausgehenden Individuen zeigen Verästelungen. Die Ursache derartiger Verzweigungen ist nach LEHMANN häufig durch Rißbildung infolge innerer Spannungen und durch Weiterwachsen an den Bruchstellen in neuer Orientierung zu erklären. Rißbildung und Wachstumserscheinung (Ausbildung pinsel- und fächerartiger Formen) sind unter dem Mikroskop leicht zu verfolgen. Die einzelnen Individuen zeigen häufig infolge Krümmung keine einfache Auslöschung mehr; diese Sphärokristalle, welche sich nicht scharf gegeneinander abgrenzen, lassen alsdann nur in der Nähe des Zentrums ein Auslöschungskreuz erkennen. Liegt das Zentrum oder mehrere Zentren am Rand des Deckglases, was häufig der Fall ist, dann tritt der Sphärokristallcharakter nicht ohne weiteres hervor. Beispiele: Salol; β-Naphthol; m-Nitranilin; p-Nitranilin; o-Kresol; Thioharnstoff; Reten u. a. ($\sim$ 85 unter 200).

3. Sternförmige Anordnung der einzelnen, meist ziemlich breiten, nicht gekrümmten Individuen; kein nahezu punktförmiges Kristallisationszentrum; die Verzweigung setzt an einem gut ausgebildeten Individuum an; die Kristalle sind oft wie kreuzweise oder sternartig geschichtete Stäbe gelagert. Die einzelnen Sphärokristalle grenzen sich meist scharf gegeneinander ab; ein Auslöschungskreuz ist vielfach zu beobachten. Beispiele: o-Dixylyldichloräthylen; p-Nitrophenol, p-Nitrotoluol; Benzamid, Heliotropin u. a. ($\sim$ 25 unter 200).

II. Flächenhafte Aggregate.

4. Großtafelige Ausbildung der Individuen, die ohne eigentliches Zentrum meist vom Deckglasrand aus sich verbreiten; jedes fast immer sehr große Individuum löscht einheitlich aus; zahlreiche Risse geben der erstarrten Schicht das Aussehen etwa eines geäderten Blattes. Beispiele: Phenylessigsäure; Harnstoff, Stilben, Naphthalin, Chinon u. a. ($\sim$ 20 unter 200).

5. Mosaikartige Anordnung der zahlreichen Kerne; jeder Kristallit löscht einheitlich aus, läßt aber zuweilen eine eigenartige körnige Struktur erkennen. Beispiele: Diphenylthioharnstoff, o-Ditolylthioharnstoff, o-Azotoluol, Zitronensäure, Benzophenon (instabile Form) u. a. (∼10 unter 200).

Natürlich gibt es zwischen den angeführten fünf Gruppen allerhand Übergänge, doch dürfte es im allgemeinen nicht schwer sein, den Habitus einer Aggregatbildung durch die Hauptbezeichnungen radial, büschelförmig, sternförmig, großtafelig und mosaikartig zu charakterisieren.

Es wurde nun versucht, festzustellen, in welcher Weise die Aggregatbildung durch die Kristallisationstemperatur beeinflußt wird. Kristallisationsversuche bei ca. -65^0 ergaben folgende Resultate: die untersuchten Vertreter der Gruppen 1 und 2 zeigten keine Änderung im Grundcharakter des Habitus; in der Gruppe 3 war eine Annäherung an Gruppe 1 festzustellen, besonders dadurch, daß die Individuen schmaler wurden; das Zentrum wurde aber nicht punktförmig. Bei den Vertretern der Gruppe 4 traten zahlreiche Kerne auf, die sich scharf voneinander abgrenzten und den Typen 1 und 3 ähnlich wurden. In Gruppe 5 wurden die Individuen so klein, daß die Struktur nicht mehr deutlich zu erkennen war. Kristallisationsversuche in der Nähe des Schmelzpunktes ergaben folgendes Verhalten: Typus 1 blieb unverändert, Typus 2 näherte sich dem Typus 1; bei Typus 3 traten sehr breite Kristallflächen auf; Typus 4 blieb unverändert; Typus 5 zeigte erhebliche Verbreiterung der Kerne.

Auf die Wiedergabe der an den ∼ 200 organischen Stoffen gewonnenen Beobachtungen über absolute K. Z., Kristallisationsgeschwindigkeit, polymorphe Formen u. a. muß hier mit Rücksicht auf die Raumknappheit verzichtet werden. Wir hoffen, die Ergebnisse später für eine systematische Studie verwerten zu können.

Gießen, *Physikalisch-chemisches Institut, Oktober 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1921.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Hydroxylamins und Hydrazins.

Von Albin Kurtenacker und Josef Wagner.

E. Rupp und H. Mäder[1]) haben eine Methode zur Bestimmung des Hydroxylamins angegeben, welche darauf beruht, daß Hydroxylamin durch Brom (Bromat-Bromid) in saurer Lösung quantitativ zu Salpetersäure oxydiert wird nach der Gleichung:

$$NH_2OH + 6Br + 2H_2O = HNO_3 + 6HBr.$$

Von dieser Methode ausgehend, haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, Hydroxylamin und Hydrazin nebeneinander zu bestimmen. Das Prinzip der Bestimmung ist folgendes: Die beiden Salze werden mit Bromat in salzsaurer Lösung oxydiert. Dabei geht das Hydroxylamin in Salpetersäure über, während Hydrazin, wie unten anzugeben sein wird, zu Stickstoff oxydiert wird. In einer Probe wird nun der Gesamt-Bromatverbrauch bestimmt, der der Summe von Hydrazin und Hydroxylamin entspricht. In einer zweiten Probe wird der bei der Reaktion entwickelte Stickstoff gemessen. Da die Hydroxylaminreaktion ohne Gasentwicklung verläuft, entspricht das gemessene Stickstoffvolumen dem vorhandenen Hydrazin. Das Hydroxylamin ergibt sich aus der Differenz der ersten und zweiten Bestimmung.

Bisher wurde, soviel uns bekannt, bloß eine indirekte Methode zur Bestimmung von Hydrazin neben Hydroxylamin angegeben und zwar von K. A. Hofmann und F. Küspert[2]). Die Methode beruht auf der Oxydation des Hydroxylamins und Hydrazins mit Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung. Man titriert einmal das gebildete Vanadylsulfat mit Permanganat, außerdem wird der bei der Reaktion entweichende Stickstoff gemessen. Unter der Voraussetzung, daß sowohl Hydroxylamin wie Hydrazin durch Vanadinsäure quantitativ

---

[1]) *Arch. d. Pharm.* **251** (1913), 295.

[2]) *Berl. Ber.* **31** (1898), 64.

zu Stickstoff oxydiert werden, läßt sich aus dem Permanganatverbrauch und aus dem Stickstoffvolumen die Menge Hydroxylamin und Hydrazin berechnen. Diese Voraussetzung trifft aber, wie G. v. Knorre und K. Arndt[1]) gezeigt haben, nicht zu; man erhält vielmehr bei der Oxydation von Hydroxylamin mit Vanadinsäure stets ein Gemisch von Stickoxydul und Stickstoff[2]).

Bestimmung des Hydroxylamins.

E. Rupp und H. Mäder (l. c.) führen die Bestimmung des Hydroxylamins folgendermaßen aus: Sie versetzen die Hydroxylaminlösung mit überschüssiger Bromat-Bromidlösung und säuern mit Schwefelsäure schwach an. Nach $^1/_4$- bis $^1/_2$-stündigem Stehen bestimmen sie den Bromüberschuß durch Versetzen mit Jodkalium und Titration mit Thiosulfat. Wesentliche Vorbedingung für die vollständige Oxydation ist, daß man nur sehr mäßig ansäuert und einen reichlichen Bromüberschuß anwendet. Andernfalls geht die Oxydation zum Teil nur bis zu salpetriger Säure, was man an dem raschen Nachbläuen der Lösungen nach der Rücktitration mit Natriumthiosulfat erkennt. Die Methode ist nur für kleine Hydroxylaminmengen (unter 0,01 g) anwendbar. Größere Mengen werden nicht mehr quantitativ zu Salpetersäure oxydiert, sondern geben zum Teil salpetrige Säure.

Wir fanden nun, daß man beliebig große Mengen Hydroxylamin genau bestimmen kann, wenn man mit Bromat in stark salzsaurer Lösung ohne Zusatz von Bromid oxydiert. Das wirksame Agens ist hier wohl naszierendes Chlor, während bei Rupp und Mäder die Oxydation durch Brom bewirkt wird. Auch in unserem Falle wird das Hydroxylamin zu Salpetersäure oxydiert.

Wir führten die Bestimmung des Hydroxylamins folgendermaßen durch: In einer gut schließenden Stöpselflasche oder besser in der von F. P. Treadwell und C. Mayr[3]) für die bromometrische Rhodanbestimmung angegebenen Flasche mit eingeschliffenem Hahntrichter, versetzten wir die Hydroxylaminösung mit überschüssiger *n*/10-

---

[1]) *Berl. Ber.* 33 (1900), 30.

[2]) A. W. Browne und F. F. Shetterly (*Zentralbl.* 1907, II, 1772) haben festgestellt, daß auch die Hydrazinbestimmung ungenaue Werte gibt, da bei der Oxydation mit Vanadinsäure geringe Mengen Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak gebildet werden.

[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* 92 (1915), 127; daselbst ist auch die Handhabung des Apparates beschrieben.

$KBrO_3$-Lösung und säuerten mit 40 cm³ Salzsäure (1 : 1) an. Nach 15 Minuten langem Stehen fügten wir Jodkaliumlösung zu und titrierten das freigemachte Jod mit Thiosulfat. Der Bromatüberschuß betrug 10—30 cm³ *n*/10-Lösung.

Nachstehend einige Beleganalysen: Wir wendeten eine Lösung von Hydroxylaminchlorid an, deren Gehalt nach der Methode von Raschig[1]) bestimmt wurde. Sechs gut übereinstimmende Bestimmungen ergaben im Mittel einen Gehalt von 1,1467 g $NH_2OH \cdot HCl$ pro Liter Lösung. 1 cm³ der Lösung soll demnach 0,990 cm³ n/10 $KBrO_3$ zur Oxydation verbrauchen. Tatsächlich verbrauchten wir für 10,—, 20,—, 30,—, 40,— cm³ der Hydroxylaminlösung 9,90, 19,82, 29,89, 39,65 cm³ n/10 $KBrO_3$-Lösung, statt der berechneten 9,90, 19,80, 29,70, 39,60 cm³.

Die Übereinstimmung ist also eine sehr gute. Ein Nachbläuen der Lösungen nach erfolgter Rücktitration fand niemals statt.

Es soll bemerkt werden, daß Schwefelsäure statt Salzsäure zum Ansäuern nicht geeignet ist. Man erhält in diesem Falle im allgemeinen etwas zu niedrige Werte, ohne daß aber salpetrige Säure unter den Oxydationsprodukten nachzuweisen wäre.

Zusatz von Bromid macht die Methode unbrauchbar. In der stark sauren Lösung findet durch Brom niemals vollständige Oxydation zu Salpetersäure statt. Die Lösungen bläuen nach der Rücktitration sehr rasch nach und man kann schon durch den Geruch die Anwesenheit von Stickoxyden feststellen.

Bestimmung des Hydrazins.

Die Bestimmung des Hydrazins mit Bromat wurde bisher nicht versucht. Nach unseren Versuchen geht die Bestimmung vollständig glatt mit Bromat allein in salzsaurer Lösung, sowie mit Bromat-Bromid. Bromat in schwefelsaurer Lösung ist dagegen nicht anwendbar; man erhält hier zu niedrige Resultate. In den ersten Fällen wird das Hydrazin ebenso wie durch Jodat[2]) quantitativ zu Stickstoff oxydiert, nach der Gleichung:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2\,H_2O.$$

Die Bestimmung mit Bromat in salzsaurer Lösung wurde genau so durchgeführt wie die Bestimmung des Hydroxylamins. Angewendet

[1]) *Ann.* 241 (1887), 190.

[2]) Rimini, *Zentralbl.* 1899, II, 455; Hale und Redfield, *Zentralbl.* 1911, II. 837; Jamiesson, *Zentralbl.* 1912, I, 2070.

wurde eine Lösung von Hydrazinchlorid, deren Gehalt nach der Methode von Jamiesson (l. c.) bestimmt wurde. 1000 cm^3 der Lösung enthielten 2,5988 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$, waren also äquivalent 990,— cm^3 n/10-$KBrO_3$-Lösung.

Bei der Titration mit Bromat verbrauchten wir für 10,—, 20,—, 30,—, 40,— cm^3 Hydrazinlösung 9,95, 19,77, 29,69, 39,63 cm^3 n/10 $KBrO_3$-Lösung statt der berechneten 9,90, 19,80, 29,70, 39,60 cm^3.

Folgende Versuche wurden unter Zusatz von 2—3 g Kaliumbromid ausgeführt. Zum Ansäuern wurden 15—40 cm^3 Salzsäure (1 : 1) angewendet und im übrigen genau so verfahren wie bei den obigen Versuchen.

Für 10,—, 20,—, 30,—, 40,— cm^3 Hydrazinlösung wurden verbraucht 9,93, 19,83, 29,73, 39,63 cm^3 n/10 $KBrO_3$-Lösung statt 9,90, 19,80, 29,70, 39,60 cm^3.

Kaliumbromat in schwefelsaurer Lösung oxydiert Hydrazin, wie oben angegeben, nicht vollständig zu Stickstoff. Die Bestimmungen geben zu niedrige und überdies sehr unregelmäßige Werte.

So verbrauchten wir, wenn wir mit 40 cm^3 Schwefelsäure (1 : 3) ansäuerten, für 30,—, 40,— cm^3 Hydrazinlösung 29,1, 37,5 cm^3 n/10-Bromatlösung statt 29,7, 39,6 cm^3.

Diese Abweichungen sind auf Grund von Arbeiten von A. W. Browne und F. F. Shetterly[1]) erklärbar. Br. und Sh. untersuchten nämlich die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Hydrazin im Hinblick auf eine event. Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$2N_2H_4 + 2O = HN_3 + NH_3 + 2H_2O.$$

Sie fanden, daß bei der Oxydation mit Bromat in schwefelsaurer Lösung beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure (bis 6,68%) entstehen; mit freiem Chlor in saurer Lösung wird eine kleine Menge, mit Brom sowie mit Jodsäure wird gar keine Stickstoffwasserstoffsäure gebildet.

Die niedrigen Resultate unserer letzten Bestimmungen sind also auf Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführen, denn die Oxydation des Hydrazins zu Stickstoffwasserstoffsäure erfordert nur halb so viel Sauerstoff als die Oxydation zu Stickstoff.

Daß die Bestimmungen mit Bromat in stark salzsaurer Lösung richtige Werte geben, während nach Browne und Shetterly mit freiem Chlor geringe Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure entstehen

---

[1]) *Zentralbl.* 1908, I, 923.

sollten, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Versuchsbedingungen hier ganz andere sind, als sie von den beiden Autoren eingehalten wurden.

Die Oxydation des Hydrazins durch Bromat verläuft nahezu momentan, zum Unterschied von der Oxydation des Hydroxylamins, die mehrere Minuten beansprucht. Das Hydrazin muß sich daher auch mit Bromat direkt titrieren lassen, nach der gleichen Methode, die Györy[1]) zur Bestimmung des dreiwertigen Arsens und Antimons anwendete. Die angestellten Versuche bestätigten dies.

Wir erhielten die besten Resultate unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Die Hydrazinlösung wurde mit einer Lösung von 2—3 g Kaliumbromid und 40 cm^3 Salzsäure (1:1) versetzt, hierauf auf etwa 60^0 erwärmt und n/10-Bromatlösung zufließen gelassen. Gegen Ende der Titration wurden einige Tropfen Indigolösung[2]) als Indikator zugesetzt und bis zur Gelbfärbung weiter titriert.

Für 10,—, 20,—, 30,—, 40 cm^3 Hydrazinlösung verbrauchten wir 9,91, 19,81, 29,70, 39,61 cm^3 n/10 $KBrO_3$ statt 9,90, 19,80, 29,70, 39,60 cm^3.

Bei Zimmertemperatur erhielten wir im allgemeinen etwas niedrigere und weniger konstante Werte, ebenso wenn wir ohne Zusatz von Kaliumbromid arbeiteten. Methylorange ist als Indikator weniger geeignet als Indigo, da die Entfärbung langsamer erfolgt und man Gefahr läuft, überzutitrieren.

Bestimmung von Hydrazin neben Hydroxylamin.

Wie oben angegeben, führten wir die Analyse der beiden Salze so aus, daß wir in einer Probe den Bromatverbrauch durch Titration feststellten und in einer zweiten Probe den bei der Oxydation mit Bromat entweichenden Stickstoff gasvolumetrisch bestimmten.

Die letztere Bestimmung bewerkstelligten wir so, daß wir das Gemisch von Hydroxylamin- und Hydrazinsalz im Kohlensäurestrom mit Bromat oxydierten und den Stickstoff über $50^0/_0$iger Kalilauge auffingen. Zur Messung überführten wir das Gas in eine Meßröhre mit Wasser als Sperrflüssigkeit. Der zur Ausführung der Bestimmung dienende Apparat bestand einfach aus einem weithalsigen Kolben,

---

[1]) *Z. anal. Chem.* **32** (1893) 415.

[2]) Nissenson und Siedler, *Chem. Ztg.* **1903**, 750.

der mit einem Einleitungsrohr für Kohlendioxyd, einem Gasableitungsrohr und einem Hahntrichter versehen war. Nachdem die Luft aus dem Apparat entfernt war, wurden die Reagenzien durch den Hahntrichter einfließen gelassen. Dann wurde auf etwa 70° erwärmt und der Stickstoff durch Kohlensäure übergetrieben.

Die Bestimmung des Bromatverbrauches erfolgte in der bei Hydroxylamin angegebenen Weise.

Nachstehend seien einige Beleganalysen mitgeteilt:

a) Bestimmung des Bromatverbrauches: Es wurden dieselben Lösungen verwendet wie oben zu den Einzelbestimmungen.

Angewendet cm³		Anzahl cm³ n/10-$KBrO_3$	
$N_2H_4 \cdot 2HCl$	$NH_2OH \cdot HCl$	verbraucht	berechnet
15,—	15,—	29,69	29,70
10,—	20,—	29,54	29,70
10,—	10,—	19,69	19,80
20,—	10,—	29,61	29,70

b) Zu den gasvolumetrischen Bestimmungen verwendeten wir konzentriertere Salzlösungen, um eine entsprechende Menge Gas zu erhalten: Hydrazinlösung: 2,079 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$ pro 100 cm³; Hydroxylaminlösung: 1,390 g $NH_2OH \cdot HCl$ pro 100 cm³; Bromatlösung: 5 g $KBrO_3$ pro 1000 cm³.

Je 10 cm³ Hydrazinlösung versetzt mit 0, 10, 20 cm³ Hydroxylaminlösung gaben 44,4, 44,5, 44,2 cm³ Stickstoff (auf 0° und 760 mm reduziert) statt 44,33 cm³.

Wie ersichtlich, stimmen sowohl die Werte der Titration wie die der gasvolumetrischen Bestimmung mit den berechneten Werten gut überein.

***Brünn**, Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1921.

Die Gleichgewichte von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf; Kohlenoxyd und Kohlensäure und Sauerstoff.

Von J. A. M. v. Liempt.

Mit 4 Figuren im Text.

In der Literatur findet man verschiedene Oxyde des Wolframs beschrieben[1]; die Arbeiten, vor allem die von G. Choudron[2] ebenso wie die von L. Wöhler[3] haben aber gelehrt, daß wenigstens im untersuchten Temperaturgebiet nur die folgenden Oxyde stabil sind:

WO_2 mit brauner, W_2O_5 mit blauer und WO_3 mit gelber Farbe.[4] Alle anderen Oxyde müssen also als Gemische dieser drei Oxyde aufgefaßt werden.

I. Die Gleichgewichte von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf.

Hierbei treten folgende Gleichgewichte auf:

$$WO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons W + 2H_2O$$

$$K_1 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} .$$

Dieses Gleichgewicht ist sowohl von Wöhler als von Choudron gemessen worden. Ihre Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt und in Fig. 1 in $\log p \frac{1}{T}$ Koordinaten aufgetragen worden.

Wöhler hat das entstandene Oxyd nicht analysiert, aus der ziemlich guten Übereinstimmung zwischen ihren Werten darf man schließen, daß die Zahlen von Wöhler sich auf dasselbe Gleichgewicht beziehen.

---

[1] H. Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs, S. 33.

[2] *Compt. rend.* **170** (1920), 1056.

[3] *Z. f. Elektr.* **23** (1907), 199.

[4] Über die Farbe von WO_3. Siehe *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921), 310.

Temp. abs.	$\frac{1}{T}$	K_p	log K_p	% H_2 im Gleichgewichts-gemische	Beobachter
973	0,001028	0,52	−0,284	66	Choudron
1009	0,000992	0,45	−0,347	—	Wöhler
1023	0,000978	0,56	−0,252	64	Choudron
1073	0,000932	0,63	−0,201	61	"
1101	0,000908	0,65	−0,187	—	Wöhler
1136	0,000880	0,75	−0,125	—	"
1141	0,000876	0,82	−0,086	—	"
1173	0,000853	0,78	−0,108	56	Choudron
1214	0,000824	0.99	−0,004	—	Wöhler
1303	0,000768	1,00	0	50	Choudron
1309	0,000764	1,29	0,111	—	Wöhler

Es zeigt sich, daß die Werte Wöhlers dargestellt werden können durch:

$$\log K_1 = -\frac{2056}{T} + 1{,}69.^{1})$$

In Fig. 1 sind seine Zahlen durch Kreuzchen angegeben.

Die Werte Choudrons durch:

$$\log K_1 = -\frac{1111}{T} + 0{,}845 \quad \text{(Fig. 1, Linie 1).}$$

Im folgenden haben wir nur die Zahlen Choudrons berücksichtigt, weil die anderen Gleichgewichte nur von ihm bestimmt worden sind.[2])

Das zweite auftretende Gleichgewicht lautet:

$$W_2O_5 + H_2 \rightleftharpoons 2\,WO_2 + H_2O$$

$$K_2 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\,.$$

Dieses Gleichgewicht ist nur von Choudron gemessen worden.

Entnimmt man seinen Beobachtungen die Mittelwerte, so findet man:

[1]) Über diese Darstellungsform für Gasreaktionen: siehe F. Scheffer, *Versl. Kon. Akad. v. Amsterdam* 25 (1916) 592; L. Hamburger. *Chem. Weekbl.* 16 (1919), 561.

[2]) Diese Abhandlung war bereits unter Druck, als der Verfasser von einer neuen Arbeit von L. Wöhler und O. Balz (*Z. f. Elektrochem.* 1921, 406) Kenntnis nahm. Auch sie haben das zweite und dritte Gleichgewicht jetzt bestimmt. Ihre Werte konnten aus obigem Grund nicht berücksichtigt werden; die Kritik von P. v. Gröningen (Dissertation Delft 1921, S 90) läßt überdies an der Zuverlässigkeit ihrer Zahlen zweifeln.

Temp. abs.	$\frac{1}{T}$	K_p	log K_p	% H_2 im Gleichgewichtsgemische
1023	0,000980	1,2	0,079	45
1073	0,000932	1,31	0,117	43
1198	0,000835	1,57	0,196	39
[1293	0,000773	2,8	0,447	26]

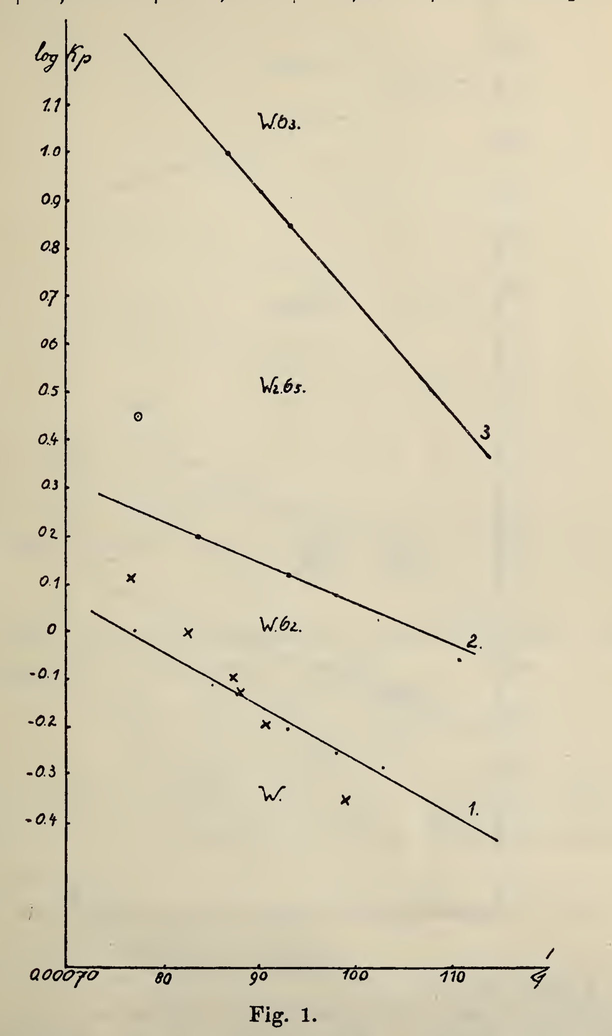


Fig. 1.

Mit Ausnahme dieses letzten Wertes, welcher ganz ausfällt, liegen seine Beobachtungen auf einer geraden Linie.

$$\log K_2 = -\frac{817}{T} + 0{,}88 \quad \text{(Fig. 1, Linie).}$$

Das dritte Gleichgewicht lautet: $2\,WO_3 + H_2 \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2O$

$$K_3 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\,.$$

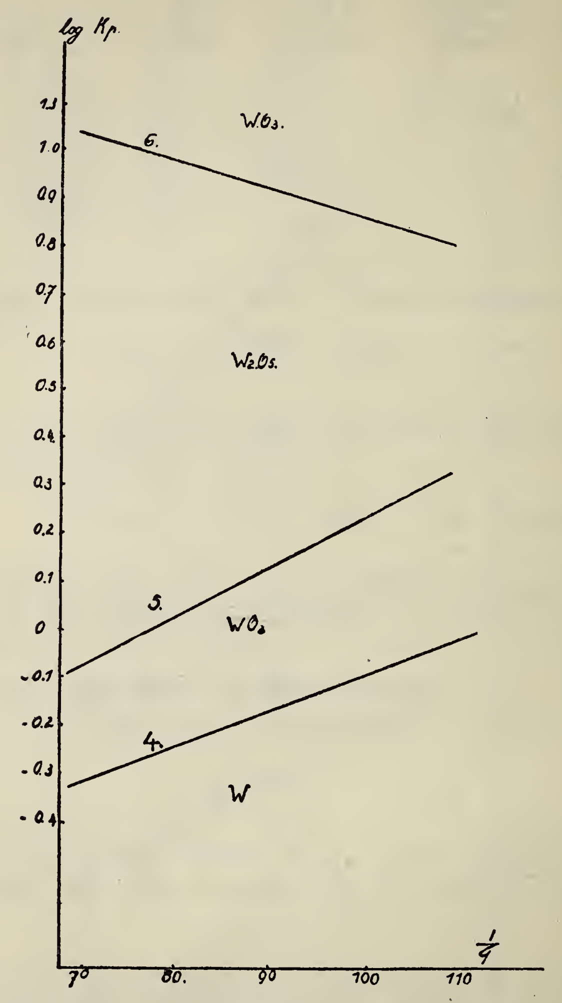


Fig. 2.

Choudron fand:

Temp. abs.	$\frac{1}{T}$	K_p	log K_p	% H_2 im Gleichgewichtsgemische
1073	0,000932	7	0,845	12
1173	0,000853	11	1,041	8

woraus ebenso folgt:

$$\log K_3 = -\frac{2468}{T} + 3,15 \quad \text{(Fig. 1, Linie 3).}$$

Die Gleichgewichtskurven 1 und 2 müssen einander bei hoher Temperatur, die Gleichgewichtslinien 2 und 3 bei niedriger Temperatur, schneiden.

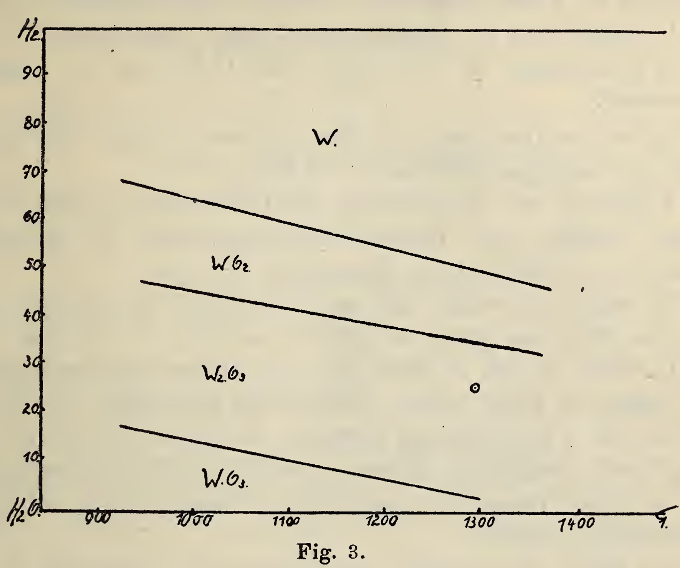


Fig. 3.

Links resp. rechts davon muß also noch eine Linie laufen, welche die folgenden Gleichgewichte angibt:

$$W_2O_5 + 5H_2 \rightleftharpoons 2W + 5H_2O$$
$$WO_3 + H_2 \rightleftharpoons WO_2 + H_2O\,.$$

Da der Verlauf der Gleichgewichtskurven 1, 2 und 3 nicht sehr genau bekannt ist, sollte Extrapolation bis zu genannten Schneidepunkten illusorisch sein, überdies haben diese Gleichgewichte keine praktische Bedeutung.

In der obenstehenden Figur sind die Zahlen Choudrons in X—T-Koordinaten aufgetragen (Fig. 3).

Die Reduktion des Wolframs, wie sie in der Technik mit H_2 üblich ist, führt also von WO_3 ab, über alle Oxyde hin, zum Wolfram. Dabei ist die Weise, worauf reduziert wird, von großem Einfluß auf die Art des erhaltenen Produkts.

Will man feines Wolfram haben, so ist notwendig:

1. Anwendung feiner Wolframsäure,

2. Beginn der Reduktion bei niedriger Temperatur und allmähliche Steigerung auf höhere Temperatur,

3. Ausführung der Reduktion mit sehr viel Wasserstoff.

Will man grobes Wolfram haben, so ist notwendig:

a) Anwendung grober Wolframsäure, welche aus feiner durch Sinterung bei hoher Temperatur erhalten werden kann[1]),

b) Ausführung der Reduktion bei hoher Temperatur,

c) Ausführung der Reduktion mit H_2O oder O_2 haltenden Wasserstoff.

Es ist das Geheimnis des Betriebsleiters in einer Glühlampenfabrik ein beliebiges Produkt zu erhalten.

Abgesehen von der Feinheit der Wolframsäure spielt bei den übrigen Punkten die Wasserdampfkonzentration im Wasserstoff während der Reduktion die Hauptrolle.

Es zeigt sich jedoch, daß die Schnelligkeit der Reduktion von WO_3 bis WO_2 viel größer ist als die von WO_2 bis Wolfram.

Im Falle 2 und 3 wird also die Wasserdampfkonzentration nach unten, im Falle b) und c) nach oben gedrückt.

Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß kleine Kristalle größeren Dampfdruck besitzen als größere. Auch ohne Wasserdampf müssen also bei hoher Temperatur die großen Wolframkristalle auf Kosten der kleineren wachsen.

Bei 1000^0 ist aber die Dampftension des Wolframs äußerst gering und wohl $10^{-27,3}$ atm.[2]) Der Wasserdampf ist aber gerade imstande die sehr kleinen Wolframpartikel zu Wolframoxyden zu oxydieren, welche merklich flüchtig sind und die, nachdem sie sich auf größeren Kristallen abgesetzt haben, wieder zu Wolfram reduziert werden.[3])

II. Die Gleichgewichte des Wolframs und seiner Oxyde mit CO und CO_2.

Von diesen Gleichgewichten ist nichts bekannt. Sie können aber leicht aus den vorhergehenden abgeleitet werden, mit denen sie durch das Wasserdampfgleichgewicht verknüpft sind.

$$K_{wg} = \frac{p_{CO}\, p_{H_2O}}{p_{CO_2}\, p_{H_2}}.$$

---

[1]) R. Gross, *Jahrb. f. Rad. u. Elektr.* 15 (1918), 281.

[2]) J. A. M. van Liempt, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **114** (1920) 106.

[3]) K. Müller, Die Fabrikation der Metalldrahtlampen 1914, p. 30 u. 86.

Auf ähnliche Weise hat z. B. von Falkenstein mit gutem Erfolg das Gleichgewicht des Deaconprozesses aus der thermischen Dissoziation von H_2O und HCl[1]) ableitet; von Reinders ist diese Berechnungsmethode auf den analogen Fall bei den Eisenoxyden angewandt worden.[2])

Die Gleichgewichte mit CO und CO_2 sind:

$$WO_2 + 2\,CO \rightleftharpoons W + 2\,CO_2$$

$$K_4 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}.$$

$$W_2O_5 + CO \rightleftharpoons 2\,WO_2 + CO_2$$

$$K_5 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}.$$

$$2\,WO_3 + CO \rightleftharpoons W_2O_5 + CO_2$$

$$K_6 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}.$$

Hieraus folgt dann unmittelbar:

$$K_4 = \frac{K_1}{K_{wg}}.\quad K_5 = \frac{K_2}{K_{wg}}.\quad K_6 = \frac{K_3}{K_{wg}}.$$

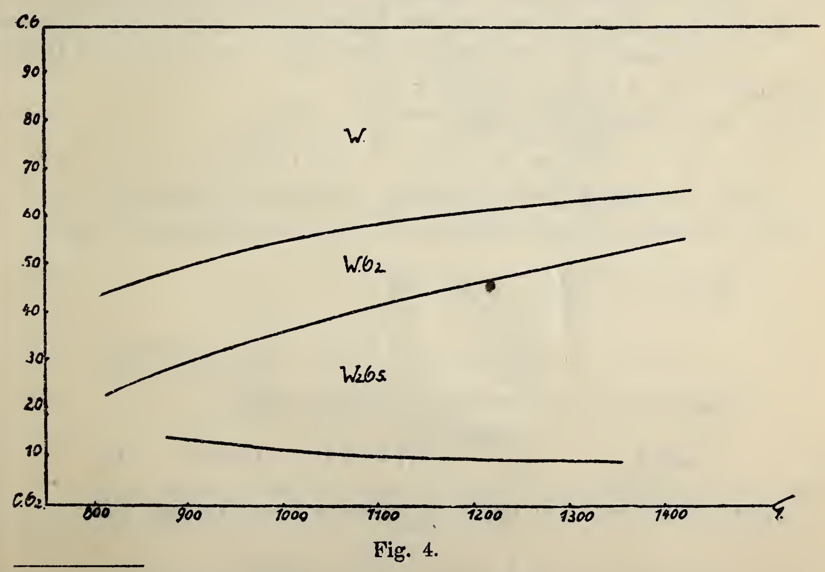


Fig. 4.

[1]) *Z. phys. Chem.* 59 (1907), 313.

[2]) Reinders, *Chem. Weekbl.* 15 (1918), 180.

Nun kann nach Reinders die Wassergaskonstante dargestellt werden durch:

$$\log K_{wg} = -\frac{1880}{T} + 1{,}70$$

woraus folgt:

$$\log K_4 = \frac{769}{T} - 0{,}855 \quad \text{(Fig. 2, Linie 4)},$$

$$\log K_5 = \frac{1063}{T} - 0{,}82 \quad \text{(Fig. 2, Linie 5)},$$

$$\log K_6 = -\frac{588}{T} + 1.45 \quad \text{(Fig. 2, Linie 6)},$$

hieraus berechnet man:

Temp. abs.	K_4	K_5	K_6	% CO im Gleichgewichtsgemische		
				4	5	6
773	1,40	3,59	4,90	42	22	17
973	0,86	1.87	7,02	54	35	12
1173	0,63	1,22	8,91	61	45	10
1373	0,51	0,90	10,47	66	53	9

Die X—T-Kurven findet man in Fig. 4.

III. Die Gleichgewichte des Wolframs und seiner Oxyde mit Sauerstoff.

Dieselben sind nicht gemessen, weil die Gleichgewichtsdrucke zu niedrige Werte haben, um den Experimenten zugänglich zu sein.

Sie können aber auf ähnliche Weise aus der thermischen Dissoziation von Wasser berechnet werden.

Die Gleichgewichte sind:

$$WO_2 \rightleftharpoons W + O_2 \qquad O_2 \text{ Druck } p_1$$
$$2\,W_2O_5 \rightleftharpoons 4\,WO_2 + O_2 \qquad \text{„} \quad p_2$$
$$4\,WO_3 \rightleftharpoons 2\,W_2O_5 + O_2 \qquad \text{„} \quad p_3$$

Und weil $\frac{p^2_{H_2}\,p_{O_2}}{p^2_{H_2O}} = K_w$ folgt:

$$p_{O_2} = K_w \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2; \quad p_1 = K_w K_1; \quad p_2 = K_w K_2 \text{ usw.}$$

Nun wird nach Lewis[1]) K_w bestimmt durch:

$$\log K_w = -\frac{25050}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}00028\,T - 0{,}2\,,$$

welche Gleichung sich leicht in folgende Form bringen läßt:

$$\log K_w = -\frac{25760}{T} + 6{,}12\,,$$

[1]) Physical Chemistry II, 388.

so daß wir schließlich finden:

$$\log p_1 = -\frac{26871}{T} + 6{,}97\,,$$

$$\log p_2 = -\frac{26577}{T} + 7{,}00,$$

$$\log p_3 = -\frac{28288}{T} + 9{,}27.$$

Hieraus berechnet man[1]):

Temp. abs.	p_1	p_2	p_3
	in Atmosphären		
773	$10^{-27,8}$	$10^{-27,4}$	$10^{-27,2}$
973	$10^{-20,7}$	$10^{-20,3}$	$10^{-19,7}$
1273	$10^{-14,1}$	$10^{-13,9}$	$10^{-12,9}$
1573	$10^{-10,1}$	$10^{-9,9}$	$10^{-8,7}$
1773	$10^{-8,2}$	$10^{-8,0}$	$10^{-6,7}$

Diese niedrigen Sauerstoffdrucke sind praktisch von keiner Bedeutung; sie zeigen zu gleicher Zeit, daß die grüne Farbe des WO_3 nicht durch Dissoziation erklärt werden kann.[2])

Aus den gefundenen O_2-Drucken können wir jetzt noch die Reaktionswärmen der folgenden Reaktionen berechnen:

$$W + O_2 \rightleftharpoons WO_2 + Q_1 \text{ cal.} \qquad \text{(I)}$$
$$4\,WO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,W_2O_5 + Q_2 \text{ cal.} \qquad \text{(II)}$$
$$2\,W_2O_5 + 2\,O_2 \rightleftharpoons 4\,WO_3 + Q_1 \text{ cal.} \qquad \text{(III)}$$

Die Beziehung zwischen O_2-Druck und Temperatur kann wenigstens innerhalb gewisser Temperaturgrenzen ausgedrückt werden durch:

$$\log p = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + \text{Konstante}\,.$$

Hieraus folgt für: $Q_1 = 122\,800$ cal.
$Q_2 = 121\,400$ cal.
$Q_3 = 123\,000$ cal.

Diese Zahlen sind in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Wärmetönungen.

---

[1]) Vgl. R. Schenck, Physical Chemistry of the Metals, p. 143.

[2]) v. Liempt, l. c.

$$WO_2 + O_2 \rightleftharpoons WO_2 + 131400 \text{ cal.}^{1)}$$
$$2\,WO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,WO_3 + 122200 \text{ cal.}$$

während sich für diese letzte Reaktion aus (II) und (III) 130000 cal. berechnen läßt.

Zum Schluß möchte ich mir gestatten, Herrn Dr. W. Geiss, der die Güte hatte, die Korrekturen durchzusehen, meinen aufrichtigen Dank auszudrücken.

---

[1]) Es ist hier vielleicht der Platz, auf die vorzügliche Übersicht über Wolfram von J. Koppel zu verweisen, welche als Unterteil von Abeggs Handbuch der anorg. Chemie erschienen ist und von welchem diese Werte entnommen sind. Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte, p. 800.

Eindhoven *(Holland), Laboratorium der Philips Glühlampen A.-G., 10. November 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1921.

Druckfehlerberichtigung:

In der Abhandlung: J. A. M. van Liempt, Notiz über die grüne Farbe des Wolframdioxyds, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921), 310 auf Seite 311 anstatt: „ausschließlich von Reduktion organischer Substanzen“ ist zu lesen: ausschließlich von Reduktion des gelben WO_3 durch organische Substanzen.“

Zur Kenntnis der Formen des Siliciums: Über die Löslichkeit von Silicium in Flußsäure.[1]

Von Wilhelm Manchot.

Nach Versuchen von Herbert Funk.[2]

In einer an anderer Stelle[3]) erschienenen kurzen Mitteilung wurde die Darstellung eines mit Flußsäure Wasserstoff entwickelnden Siliciums angegeben, welches man aus Silber- und Aluminiumschmelzen erhalten kann. Die beobachtete Entstehung dieser Siliciumart aus Aluminiumschmelzen hat die Möglichkeit geboten, sie eingehender zu studieren. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Die Versuche waren zunächst darauf gerichtet, zu ermitteln, welchen Einfluß die Temperatur der Schmelze, die Konzentration des Siliciums im Regulus und vor allem die Art des Abkühlens auf die Entstehung des mit Flußsäure Wasserstoff entwickelnden Siliciums ausüben.

Zur Charakterisierung der einzelnen Siliciumpräparate wurde die Menge Wasserstoff gemessen, welche sie unter der Einwirkung von Flußsäure entwickeln. Während bei der ersten qualitativen Feststellung des Wasserstoffes zunächst eine etwas primitive Vorrichtung, bestehend aus einer Glasflasche mit hineingestellter Platinschale, benutzt werden mußte, diente zu diesen quantitativen Versuchen ein vollständig aus Platin angefertigter Apparat. Dieser besteht aus einem zylindrischen mit ca. 40%iger Flußsäure beschickten Gefäß, dessen obere Öffnung durch einen Gummistopfen verschlossen ist, durch welchen ein längeres Platinrohr für die Zu-

---

[1]) Vorgetragen in der Münchener Chemischen Gesellschaft am 1. Dezember 1921.

[2]) Die Versuche sind, wo nichts anderes angegeben, sämtlich von H. Funk, in den besonders bezeichneten Fällen von O. Köhler, C. Heinrich und K. Eisenmann ausgeführt worden.

[3]) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54 (1921). 3107; Literatur ebenda.

leitung von Kohlensäure und ein kürzeres für die Ableitung des Gases gesteckt wird. Eine seitliche, durch einen Gummistopfen verschlossene Öffnung des Gefäßes enthält durch diesen gesteckt einen ringförmigen und von außen drehbaren Träger für einen kleinen Platinbecher, in welchen die Substanz eingewogen ist, so daß nach Verdrängen der Luft das Becherchen mit der Substanz in die Flußsäure eingeworfen werden kann. Der Apparat wurde auf 120° oder etwas darüber erhitzt (Kp. der 48 % Flußsäure 125°). Der Wasserstoffgehalt des über Kalilauge aufgefangenen Gases wurde bei jedem Versuch durch Explosion mit Sauerstoff bestimmt. Die angewandten Substanzmengen bewegten sich je nach dem Volumen des zu erwartenden Wasserstoffs von 0,05 g bis 0,2 g, der aufgefangene Wasserstoff betrug bis zu 80 ccm.

Versuche mit Aluminium.

Das für diese Versuche benutzte Aluminium war zumal bei den späteren Versuchen von recht guter Beschaffenheit. Die Analyse ergab 99,3 % Al, 0,4 % Fe und 0,27 % SiO_2. Bei den ersten Versuchen mußte ein etwas weniger reines Aluminium benutzt werden, welches namentlich etwas Kupfer (1 %) enthielt. Silicium wurde nach dem Wöhlerschen Verfahren durch Erhitzen von Kaliumsiliciumfluorid mit Aluminium gewonnen. Das Kaliumsiliciumfluorid wurde durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen befreit.

Die Reguli von Aluminium-Silicium wurden meistens durch Erhitzen von Aluminium mit Kalium-Siliciumfluorid hergestellt und eventuell, nachdem an einer Probe der Si-Gehalt ermittelt war, durch Hinzuschmelzen von Aluminium verdünnt. Seltener wurden sie durch direktes Zusammenschmelzen von Aluminium mit Silicium bereitet, weil dieses Verfahren wegen teilweiser Oxydation des Siliciums weniger günstig ist. Ein solcher Regulus im Gewicht bei den einzelnen Versuchen zwischen 7 g und 120 g wechselnd wurde dann in einem Kohlerohrwiderstandsofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und die Schmelze auf dieser Temperatur 15 Minuten (zuweilen 20 Minuten) erhalten. Hierbei wurde die Temperatur des Tiegels durch ein Schauloch mit Hilfe des Pyrometers von Holborn und Kurlbaum bestimmt.

Bei diesen Schmelzen wurde eine Anzahl von Parallelversuchen gemacht, indem man eine Schmelze im Ofen möglichst langsam erkalten ließ, eine andere dagegen von gleichem Si-Gehalt durch Ein-

gießen in Wasser möglichst rasch abkühlte. Bei beiden Versuchen wurde die gleiche Versuchstemperatur eingehalten, und zwar gleich lange. Der aus der erstarrten Schmelze durch Salzsäure herausgelöste Rückstand wurde nach Auswaschen mit Wasser noch mit Alkohol ausgewaschen, bei 80° getrocknet und gewogen, um zunächst den Prozentgehalt der Schmelze zu ermitteln. Das so gewonnene Präparat wurde dann wie oben beschrieben, mit Flußsäure behandelt. In der nachstehenden Zusammenstellung ist die erhaltene Wasserstoffmenge in Prozenten der nach der Gleichung

$$Si + 4HF = 4H + SiF_4$$

zu erwartenden angegeben.

Nr.	Temperatur in °	% Si der Schmelze	% H auf 1 Atom Si schnell gekühlt	langsam gekühlt
1	920	0,25	41,8	—
2	850	1	38,6	—
3	850	2	33,2	—
4	1800	3	14,9	2,5
5	900	10	40,6	fast 0
6	1100	10	5,2	1,1
7	1300	9	36,3	6,5
8	1650	10	47,5	1,4
9	1500	16	22,5	fast 0
10	1400	18	22,4	—
11	1500	26	4,4	—
12	1550	28	1,9	1,6
13	1500	46	6,3	2,1

Von ausschlaggebender Bedeutung ist nach diesen Versuchen, ob die Schmelze schnell oder langsam gekühlt wird. Der rasch abgekühlte Regulus liefert ein stark mit Flußsäure reagierendes, der langsam abgekühlte dagegen ein gegen Flußsäure viel beständigeres Produkt. Denn das aus langsam gekühlten Schmelzen herstammende Silicium gibt manchmal fast gar keinen, manchmal nur sehr wenig, stets aber viel weniger Wasserstoff, sofern das Abschrecken richtig gelungen ist.

Diesem verschiedenen Verhalten gegen Flußsäure entspricht das mikroskopische Bild der beiden Siliciumarten. Das Aussehen der durch langsames Abkühlen erhaltenen Siliciumpräparate ist das bekannte graphitähnliche, blaugraue. Die einzelnen Kristalle erscheinen im auffallenden Lichte fast stahlblau oder schieferblau, in dünner Schicht im durchfallenden Lichte hellbraun, wobei einzelne Stückchen in charakteristischer Weise gekrümmt sind. Die Farbe erinnert an durchscheinendes gelbbraunes Horn. Die durch Ab-

schrecken gewonnenen Präparate sehen ganz anders aus. Sie sind für das bloße Auge schwarzgrau mit einem Stich ins Braune. Man erkennt unter dem Mikroskop, je nachdem wie das Abschrecken gelungen ist, entweder gar keine oder nur vereinzelte Teilchen von der eben beschriebenen kristallisierten Art. Die übrigen Partikelchen sind amorph und lassen bei 960facher Vergrößerung keinerlei Kristallisation erkennen. Viele zeigen in Wasser die BROWNsche Bewegung und haben einen Durchmesser von ca. 1 μ und selbst darunter. Daneben erblickt man größere amorphe Teilchen und zusammengeschwemmte Klumpen.

Entsprechendes zeigt die Betrachtung von Schliffen, die mit Salzsäure oder auch mit Flußsäure angeätzt sind. Man erkennt, wenn langsam gekühlt wurde, in der hellen Grundmasse des Aluminiums die Siliciumkristalle oft in Streifen oder Bändern nach der Art von Gebirgskämmen angeordnet mit der für sie charakteristischen schiefergraublauen Farbe, während bei den schnell gekühlten Reguli die Schliffe solche Kristalle nicht oder nur vereinzelt aufweisen, aber in meist ziemlich gleichartiger Weise von feinen, grauen Partikeln durchsetzt sind, welche stellenweise stärkere Anhäufung zeigen (960fache Vergrößerung).

Es kommt nun zuweilen vor (vgl. Nr. 12), daß der Unterschied zwischen abgeschreckten und langsam gekühlten Präparaten nicht deutlich ist und schnell gekühlte Produkte nur sehr wenig Wasserstoff mit Flußsäure entwickeln (Nr. 6). Die Ursache dieser Ausnahmen ist, daß das Abschrecken hier infolge eines Zufalls nicht so gut gelungen ist; denn ausnahmslos ergibt dann die mikroskopische Betrachtung der Präparate sowohl wie der Schliffe sogleich, daß hier die langsam gekühlten und die vermeintlich schnell gekühlten Produkte sich nicht in so charakteristischer Weise voneinander unterscheiden wie bei normalem Verlauf des Abschreckens. In diesen Fällen bestehen nämlich auch die letzteren hauptsächlich aus der kristallisierten Siliciumart. Es leuchtet ein, daß das Herausholen des Tiegels aus dem heißen Ofen und das möglichst rasche Ausgießen in Wasser eine Operation ist, die nicht jedesmal ganz gleich verläuft. Gelingt das Ausgießen nicht sofort, so hat auch das Einwerfen des ganzen Tiegels in das Wasser kaum noch Zweck, zumal dies — wohl durch Zusammentreffen ungünstiger Umstände — gelegentlich zu Explosionen, vermutlich Dampfexplosionen geführt hat.

Die Reaktionsfähigkeit des Siliciums gegen Flußsäure beruht somit auf seiner feinen Verteilung, welche durch das Abschrecken

erhalten bleibt, während beim langsamen Erkalten die einzelnen Teilchen Zeit haben, sich zu Kristallen zusammenzulagern. Die Wirkung des Abschreckens besteht offenbar darin, daß es die Bildung von Kristallen verhindert. Im Zusammenhang damit macht sich auch eine Wirkung der Konzentration des Siliciums im Regulus bemerkbar. Diese wird jedoch erst oberhalb von 10% Si-Gehalt deutlich. Wir haben auf Grund dieser Überlegung eine Zeitlang vermutet, daß man durch möglichst geringen Si-Gehalt der Schmelze das aktivste Silicium erhalten werde. In Wirklichkeit zeigte sich jedoch bei Si-Gehalten von 10% bis zu 0,25% herunter kein besonders starker Effekt der Verdünnung. Es kommt, wie die Versuche zeigen, bei weitem mehr als hierauf auf das richtige Gelingen des Abschreckens an, dessen Ausfall die Wirkung der Verdünnung mehr oder weniger überdecken kann (vgl. Nr. 6).

Mit über 10% steigendem Si-Gehalt der Schmelze wird es jedoch allmählich immer schwieriger, ein viel Wasserstoff entwickelndes Silicium zu bekommen, offenbar wird mit zunehmender Konzentration das Zusammentreten der kleinen Teilchen zu Kristallen begünstigt. Andererseits wird das dem raschen Abkühlen günstige gute Wärmeleitungsvermögen des Aluminiums immer mehr verschlechtert werden, je mehr es von dem schlecht wärmeleitenden Silicium aufgenommen hat. Namentlich aber wird mit zunehmendem Si-Gehalt das rasche Ausgießen des Tiegels immer schwieriger.

Die Temperatur der Schmelze scheint, soweit die bisherigen Versuche reichen, für die Gewinnung des Wasserstoff entwickelnden Siliciums von geringem Einfluß zu sein, wenn man Reguli gleicher Si-Konzentration vergleicht. Wenigstens zeigt Versuch Nr. 5 bei 900° fast ein ähnliches Ergebnis wie Nr. 7 bei 1300° und Nr. 8 bei 1650°. Eine etwa vorhandene Wirkung wird jedenfalls vom Ausfall des Abschreckens überdeckt, wenn auch für dessen Gelingen die Temperatur, von welcher herunter man abschreckt, von Einfluß sein könnte.

Es ist nach dem bisher Gesagten nicht zu verwundern, daß man auch bei dem langsam gekühlten Silicium eine gewisse Reaktionsfähigkeit gegen Flußsäure beobachtet, da es ja kleine Mengen von abgeschrecktem enthalten kann. Jedoch ist auch das kristallisierte selbst nicht etwa völlig fest gegen Flußsäure (vgl. unten).

Bei dem amorphen, durch Abschrecken entstehenden Silicium läßt sich häufig beobachten, daß es nach sehr intensivem Zerreiben noch ein wenig mehr Wasserstoff liefert als ohne dieses, oder daß

der nach Einwirkung der Flußsäure verbliebene Rest zerrieben und wiederum mit HF behandelt, aufs Neue eine kleine Menge Wasserstoff liefert, namentlich wenn es viel von der kristallisierten Art beigemengt enthält. Dabei wird eben diese zerkleinert. Denn auch aus dem langsam gekühlten Silicium ließ sich nach sehr feinem Zerreiben eine etwas größere Menge Wasserstoff mit Flußsäure erhalten als aus den unveränderten Kristallen sowohl, wenn man es nach der ersten Flußsäurebehandlung zerreibt, als auch wenn man zerriebenes mit unzerriebenem vergleicht. Wir haben daher späterhin alle Präparate vor der Flußsäurebehandlung fein zerrieben, was im Anfang vermieden wurde, um nicht die mikroskopische Verfolgung von Veränderungen zu erschweren. Der Unterschied ist übrigens gering. Er beträgt meist nur 1—3%.

Es ließ sich also durch Zerreiben allein nicht die gleiche Reaktionsfähigkeit wie durch Auflösen in Aluminium und Abschrecken dieser Lösung erzielen. Allerdings ließ auch das feinste durch Zerreiben (von Hand) erhaltene Pulver unter dem Mikroskop stets noch die charakteristischen Merkmale des kristallisierten Siliciums erkennen, wenn auch neben ihm Partikeln von der Größe 1 μ zu erkennen waren.

Die Resultate dieser quantitativen Versuche sind also insofern cum grano salis aufzufassen, als sie durch den Feinheitsgrad des Siliciumpulvers etwas beeinflußt werden; und es kommt noch ein anderer Umstand hinzu. Eine vollständige Auflösung des Siliciums in Flußsäure konnte in keinem Falle beobachtet werden. Stets blieb ein Rückstand, welcher bei dem kristallisierten Si kristallisiert ist, bei dem amorphen (abgeschreckten) ein braunes Pulver darstellt (vgl. unten). Auch hörte die Wasserstoffwicklung nicht vollständig auf, wenn der Versuch abgebrochen wurde. Das Erhitzen mit der Flußsäure würde bei den Wasserstoffmessungen über eine Stunde fortgesetzt. Bis dahin war die Wasserstoffentwicklung mit den angewandten Substanzmengen (0,05 bis 0,2 g) praktisch beendet oder doch so gering geworden, daß ein weiteres Erhitzen nur in sehr langer Zeit noch eine geringe Zunahme herbeigeführt hätte. Auf jeden Fall gab es also stets eine rasch verlaufende Hauptentwicklung, an die sich dann eine ganz langsam weitergehende Gasentwicklung anschloß, deren vollständiges Ende abzuwarten schon aus praktischen Gründen nicht möglich war. Wir haben überhaupt kein Silicium gefunden, welches gegen Flußsäure vollständig beständig war. Es wird nämlich auch das graphitartige kristallisierte

Silicium von Flußsäure zwar sehr langsam, aber bei andauernder Einwirkung immer weiter angegriffen (vgl. unten). Ebenso wird auch das aus der Flußsäurebehandlung des amorphen abgeschreckten Siliciums hinterbleibende Silicium zwar viel langsamer wie dieses, aber doch bei anhaltender Einwirkung immer weiter angegriffen.

Diese drei Siliciumarten werden nun sämtlich auch von Wasser angegriffen. Soweit frühere Forscher Versuche über die Angreifbarkeit des Siliciums durch Wasser anstellten, haben sie Glasgefäße benutzt oder doch nicht auf Wasserstoffentwicklung in Platinapparaten gearbeitet, wobei das Alkali des Glases mitwirken konnte, während wir die Versuche mit dem oben beschriebenen Platinapparat ausführten. Die Wirkung des Wassers ist langsamer als die von Flußsäure, so daß man bei ca. $1^1/_4$-stündiger Einwirkung nur kleine Mengen Wasserstoff bekommt. Bei einem abgeschreckten Produkt (Nr. 10) wurden so 1,1 % Wasserstoff, bei einem langsam kristallisierten nur Spuren von Gas erhalten.

Wie schon mehrfach erwähnt, hinterbleibt bei der Einwirkung von Flußsäure auf das amorphe abgeschreckte Silicium in allen Fällen ein erheblicher Rückstand, welcher ein Drittel — auch mehr — der angewandten Substanz betragen kann und eine braune bis hellbraune Farbe besitzt. Dieses nach der Einwirkung der Flußsäure hinterbleibende Silicium ist außerordentlich reaktionsfähig, viel reaktionsfähiger als das schwärzliche Pulver, bei dessen Weglösen es hinterbleibt. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit Feuer, noch intensiver in Sauerstoff. Auf rauchende Salpetersäure geworfen, verbrennt es heftig unter glänzender Feuererscheinung. Mit verdünnter Natronlauge braust es bereits in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung auf. Mit Chlor reagiert es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter glänzender Feuererscheinung. Auch mit flüssigem Brom gibt es in der Kälte Feuer.

Dieses auffallende Verhalten beruht auf einem geringen Gehalt an Wasserstoff. Erhitzt man dieses Produkt im luftfreien Kohlensäurestrom bis zu beginnender Rotglut, so wird der Wasserstoff ausgetrieben. Das Silicium wird in der Hitze dunkler, nimmt aber beim Erkalten sein früheres Aussehen wieder an. Es hat jedoch von seiner Reaktionsfähigkeit jetzt eingebüßt, insofern es zwar in Sauerstoff noch lebhaft, in Luft jedoch deutlich weniger heftig als vorher verbrennt und namentlich auf rauchende Salpetersäure geworfen, sich nicht mehr entzündet. Der okkludierte Wasserstoff gibt also den Anstoß für das heftige Reagieren mit der Salpetersäure.

Auch in einem luftfreien Wasserstoff- oder Argonstrom büßt es beim Erhitzen das starke Reaktionsvermögen gegen Salpetersäure ein. Ein mehrere Stunden im Hochvakuum bei 50° getrocknetes Präparat behielt seine Reaktionsfähigkeit gegen Salpetersäure bei und gab beim Erhitzen die gleiche Menge Wasserstoff ab wie vorher. Wenn es in einem mit Manometer verbundenen Vakuum erhizt wurde, so begann oberhalb von etwa 80° der Druck langsam zu steigen. Die Entgasung im Vakuum wurde wiederholt in folgender Form ausgeführt: Ein längeres Glasrohr war am einen Ende so umgebogen, daß man in das umgebogene Ende die Substanz einfüllen und dann in genügender Entfernung von dieser zuschmelzen konnte. Das Rohr wurde darauf mit der Hochvakuumpumpe evakuiert und die Verbindung mit dieser unter Quecksilber geöffnet, wodurch das Quecksilber zur Höhe des Barometerstandes anstieg. Beim Erhitzen, welches bis zur beginnenden Rotglut getrieben wurde, entwickelte sich Wasserstoff und drückte die Quecksilbersäule herunter. Der Wasserstoff ließ sich nach dem Erkalten aus der Druckdifferenz berechnen. Seine Menge ist gering. Gefunden z. B. 4,8 ccm aus 0,15 g und 4,4 ccm aus 0,1 g Substanz. Beim Öffnen des Rohres ließ sich das ausströmende Gas entzünden. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom ist dem Wasserstoff leicht etwas Kohlenoxyd beigemengt, denn bei der Explosion über Barytwasser wurde dieses getrübt. Ob das okkludierte Gas etwa auch Spuren von Siliciumwasserstoff enthält, muß wegen der geringen Menge Gas, um die es sich handelt, zunächst dahingestellt bleiben. Einen Hinweis auf solchen haben wir bisher nicht beobachtet.

Es entsteht noch die Frage, ob dieses für das bloße Auge braune, Wasserstoff enthaltende Silicium erst unter der Einwirkung von Flußsäure aus dem anderen Produkt entsteht oder ob es diesem schon beigemengt ist. Unter dem Mikroskop zeigt es fast das gleiche Aussehen wie das aus den abgeschreckten Reguli direkt herausgelöste schwärzliche Silicium, doch besitzt es noch gleichmäßigere feinere Verteilung; es enthält mehr Teilchen von der Größe 1 μ und darunter. Seine Farbe ist etwas heller. Mischt man es dem ersteren, aus dem es gewonnen wird, bei, so kann man es nachher unter dem Mikroskop nicht wieder finden. Es kann also sehr wohl in dem Produkt, aus dem es gewonnen wird, schon enthalten sein, ohne daß man es darin sehen müßte. Bei wiederholter Behandlung mit Flußsäure wird es heller in der Farbe, was aus dem Weglösen der dunkleren Teile zu erklären ist oder daraus, daß die noch größeren

Partikeln infolge teilweiser Auflösung zerfallen und dabei sich mit Wasserstoff beladen, der vor weiterer Auflösung schützt. Der Wasserstoff entstammt hierbei eben der Einwirkung der Flußsäure auf das abgeschreckte Silicium. Auch letzteres scheint übrigens bereits, d. h. also vor der Flußsäurebehandlung Spuren von Wasserstoff zu enthalten, die aber von Kohlenoxyd wegen ihrer geringen Menge nicht sicher zu unterscheiden waren. Dieser Wasserstoff könnte von der Behandlung der Aluminiumschmelze mit Salzsäure herstammen.

Von den Eigenschaften des direkten Produktes wie es aus den abgeschreckten Schmelzen mit Salzsäure herausgelöst wird, ist noch folgendes zu sagen: Die chemischen Reaktionen verlaufen weniger heftig. Beim Erhitzen im Reagenzglas an der Luft ist Feuer kaum zu erreichen, leichter in Sauerstoff, besonders beim Einwerfen in das mit Sauerstoff gefüllte Rohr, wobei man kaum bis zur beginnenden Rotglut zu erhitzen braucht. Mit Chlor tritt Feuererscheinung bei gewöhnlicher Temperatur schwach und unregelmäßig ein, eher mit feuchtem als mit trockenem Chlor, wohl aber bei gelindem Erwärmen. Mit Natronlauge (15 $^0/_0$) gibt es reichliche Wasserstoffentwicklung erst bei gelindem Erwärmen, rauchende Salpetersäure gibt kein Feuer. Beim Erwärmen mit Flußsäure steigt die ganze Masse in die Höhe unter Entwicklung von Wasserstoff, den man entzünden kann. Siliciumwasserstoff wurde hierbei nicht beobachtet. Wenn z. B. das Gas, um SiF_4 zurückzuhalten, zunächst durch Wasser geleitet und dann zur Explosion gebracht wurde, erhielt man keine Kieselsäure.

Wir haben also aus den abgeschreckten Aluminiumschmelzen zwei amorphe Arten des Siliciums isoliert: eine schwärzlichgraue mit bräunlichem Anflug und eine braune bis hellbraune Abart, welche Wasserstoff enthält. Zur Darstellung einer etwas größeren Menge dieser beiden Substanzen ist es nach den Erfahrungen von Funk zweckmäßig, eine etwa 10 $^0/_0$ige Schmelze herzustellen und zwar bereitet man vorteilhaft zuerst aus Aluminium und Kaliumsiliciumfluorid einen viel konzentrierteren Regulus, dessen Siliciumgehalt man an einer Probe ermittelt, und den man dann durch Zuschmelzen von Aluminium nach Wunsch verdünnt. Eine allzu große Verdünnung empfiehlt sich jedoch nicht mit Rücksicht auf die Dimensionen des Tiegels sowie auf Material- und Zeitersparnis und auch deswegen, weil das Eisen sich erfahrungsgemäß im Silicium anhäuft, indem es mit diesem salzsäurebeständiges Ferrosilicium

bildet. Man kann auch eine konzentriertere, z. B. 18- oder 20%ige Schmelze benützen, wobei aber eine geringe Beimengung von Kristallen nicht zu vermeiden ist. Hiervon kann man ziemlich gut befreien, indem man nach dem Auflösen in Salzsäure den viel länger schwebend bleibenden amorphen Anteil von den rasch zu Boden sinkenden Kristallen durch Schlemmen trennt. Wichtiger als alles andere ist aber das richtige Gelingen des Abschreckens. Ein so, z. B. aus 116 g 18%iger Schmelze bei 1400° gewonnenes Silicium zeigte noch einen kleinen Gehalt an kristallisierter Art und lieferte mit Flußsäure 22,4% Wasserstoff. Der Si-Gehalt, aus dem mit kochender Natronlauge entwickelten Wasserstoff berechnet, wurde zu 87,7% ermittelt. Ausbeute 21 g, welche nach mehrmaligem Erwärmen mit Flußsäure auf dem Wasserbad etwas weniger als die Hälfte hinterließen. Der Rückstand, welcher die oben bereits beschriebenen Eigenschaften besitzt, zeigte einen Si-Gehalt (freies) von 87,0%. Bei einem anderen Versuch wurden 57% Gewichtsverlust beobachtet. Die Menge des Rückstandes schwankt mit der Dauer und der Intensität der Einwirkung.

Die Dichte des vorstehenden abgeschreckten Präparates wurde zu 2,23 gefunden, die des braunen (durch HF-Behandlung) zu 2,2. Die Bestimmung wurde in Alkohol ausgeführt, weil Wasser und andere Flüssigkeiten die trockenen Präparate zu schwer benetzen. Bei dem braunen (Wasserstoff enthaltenden) war richtige Benetzung selbst mit Alkohol erst durch Erwärmen im Vakuum zu erreichen. Die Dichte eines kristallisierten, nicht mit Flußsäure behandelten Präparates (freies Si 94,6%) fanden wir mit Wasser zu 2,3, welche Zahl den neueren unter den schwankenden Angaben der Literatur entspricht. Hiernach scheinen unsere amorphen Produkte etwas leichter zu sein als das kristallisierte, da Beimengung von SiO_2 die Dichte vermutlich eher vergrößert als verkleinert. (Dichte von SiO_2 krist. 2,6, amorph 2,2—2,3.)

Über den Si-Gehalt der beiden Produkte ist folgendes zu sagen: Die analytische Bestimmung von freiem Si neben SiO_2 und eventuell Siliciden ist noch nicht völlig geklärt. An bereits bekannten Methoden kommen in Betracht die Verflüchtigung durch Chlor als $SiCl_4$, das Schmelzen mit kohlensaurem oder kaustischem Alkali und die Messung des mit Laugen in Freiheit gesetzten Wasserstoffes. Die ersten drei Verfahren bieten bei diesen feinpulverigen Produkten besondere Schwierigkeiten wegen des heftigen Reagierens. Die Einwirkung von Chlor verläuft unregelmäßig, beim Erwärmen heftig

und mit Feuererscheinung; auch gibt es eine Angabe, der zufolge SiO_2 ebenfalls mit Chlor reagieren soll.[1] Bei dem Auffangen des $SiCl_4$ in Wasser wird es teilweise schon in den letzterem benachbarten Teilen des Apparates zersetzt und die Kieselsäure ist dann schwer von den Gefäßwänden völlig loszubringen. Das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ist mißlich, weil es den Platintiegel gefährdet und beim Schmelzen die Gasentwicklung plötzlich einsetzt. Das Erhitzen mit Ätznatron im Silbertiegel führt hier ebenfalls wegen der schwer zu regulierenden Gasentwicklung leicht zu Verlusten, während andererseits ein SiO_2-Gehalt des Ätznatrons in Betracht kommt.

Dieses Schmelzen mit kohlensaurem oder kaustischem Alkali ist bei Arbeiten mit Silicium zufolge der Literatur vielfach auf käufliches kristallisiertes und technisches geschmolzenes Silicium angewendet und es sind damit hohe Si-Gehalte bei solchen Präparaten gefunden worden. Auffallenderweise fehlt eigentlich überall eine Angabe, in welcher Weise der SiO_2-Gehalt des Siliciums berücksichtigt wurde, was so geschehen muß, daß man aus der Gewichtszunahme der Substanz beim Übergang von Si in SiO_2 den Si-Gehalt berechnet, wie es Lebeau[2] bei Kupfersiliciumanalysen getan hat. Sonst findet man viel zu hohe Werte. Hierbei geht nun fast der ganze Versuchsfehler in das Resultat hinein, weil 32 g Gewichtszunahme 28,3 g Si anzeigen. Auch hätte man genau genommen das Gewicht aller Beimengungen, die nicht SiO_2 sind, von der Einwage abzuziehen, so daß sich die Fehlerquellen häufen. Leichter auszuführen und nach den Erfahrungen von Funk zuverlässiger ist die Bestimmung des Siliciums aus der beim Kochen mit Kalilauge entwickelten Menge Wasserstoff. Das Umrechnungsverhältnis zwischen Gas und zu bestimmendem Gewicht ist günstig, doppelt so günstig wie bei Stickstoffbestimmungen. Zudem kann man den Wasserstoffgehalt des aufgefangenen Gases, wie es von uns stets geschehen ist, durch Explosion ermitteln.

Die Bestimmung wurde in der folgenden bisher, wie es scheint, nicht benutzten Form ausgeführt: die Substanz wird in ein leeres Kölbchen eingewogen, welches mit Kohlensäureentwickler und Azotometer verbunden ist. Nach Verdrängen der Luft läßt man aus einem Tropftrichter Kalilauge zufließen und erhitzt bis zu völliger

---

[1] Weber, *Pogg. Ann.* **112** (1861), 619.

[2] *C. r.* **142** (1906), 154.

Lösung der Substanz. Hierbei hat man nur zu beachten, daß die Lauge aus dem Azotometer nicht zurücksteigt, wenn man die andere Lauge in das Kölbchen einlaufen läßt, wobei das schnelle Reagieren der Substanz günstig ist, indem sich rasch Wasserstoffdruck einstellt. Dies Verfahren hat recht gut übereinstimmende Werte geliefert, auch wenn verschiedene Beobachter (H. Funk und O. Köhler) die Bestimmungen ausführten. Die Schwankungen gingen über 0,3% kaum hinaus, meist waren sie kleiner.

Allgemein wurde der Si-Gehalt bei den abgeschreckten amorphen Produkten etwas kleiner als bei den kristallisierten gefunden. Er bewegte sich bei ersteren zwischen 75% und 88%. Bei der vollständigen Auflösung in Salpetersäure + Flußsäure hinterblieb meist nur ein sehr geringer Rückstand, welcher einschließlich des gebundenen Sauerstoffs ca. 3—4% betrug. Der hierin einbegriffene Eisengehalt der Produkte aus 10%igen und konzentrierteren Schmelzen war gering, ca. 0,4—0,6% Fe. Die von etwaigem Ferrosilicium herrührende Wasserstoffentwicklung kann somit vernachlässigt werden.

Der etwas größere SiO_2-Gehalt der abgeschreckten Produkte gegenüber den kristallisierten ist verursacht durch die Entstehungsbedingungen: das Herausholen der heißen Schmelze aus dem Ofen und das Eingießen in Wasser geben hier mehr Gelegenheit zum Luftzutritt. Auch reagiert das amorphe Silicium während der Operation des Herauslösens aus der erstarrten Schmelze durch heiße Salzsäure stärker mit dem Wasser der Salzsäure und mit dieser selbst. Der Unterschied zwischen den abgeschreckten und langsam gekühlten Produkten wird daher noch etwas größer, wenn man ihren Si-Gehalt berücksichtigt, was in der Tabelle nicht geschehen ist, weil nicht überall Si-Bestimmungen ausgeführt wurden.

Auffallend ist, daß auch der bei der Flußsäurebehandlung abgeschreckter Produkte verbleibende Rückstand noch Kieselsäure enthält (gefunden z. B. 87,0% und 83,7% freies Si). Es scheint als ob es kaum möglich ist, dieses reaktionsfähige Silicium durch Flußsäure ganz von SiO_2 zu befreien, indem sich, solange noch Silicium vorhanden ist, immer wieder etwas SiF_4 und aus diesem oder der Kieselfluorwasserstoffsäure wieder SiO_2 bildet, wobei die Angreifbarkeit durch Wasser mitwirkt.

Verhalten des kristallisierten Siliciums gegen Flußsäure.

Die vorangestellten Beobachtungen zeigen, daß es gar nicht möglich ist, ein Silicium herzustellen, welches gegen Flußsäure voll-

ständig beständig ist. Bei zwei früheren von C. Heinrich beim ersten Beginn dieser ganzen Untersuchung[1]) durchgeführten Versuchen schien es, daß nach 5—6maligem Abdampfen mit Flußsäure praktisch genügende Gewichtskonstanz zu erzielen sei. Z. B. verloren bei 6maligem Behandeln mit Flußsäure 34,4 g kristallisiertes Silicium (nach Wöhler dargestellt) im ganzen 3,4 g, während beim 6. und 7. Mal kein deutlicher Verlust mehr eintrat. Hierbei waren die feinen Teilchen aus versuchstechnischen Gründen, u. a. weil sie die Filter verstopften, vorher durch Abschlemmen entfernt worden.

Bei einer später von Funk durchgeführten Versuchsreihe wurde das kristallisierte Produkt von mehreren präparativen Darstellungen, welches nach dem Wöhlerschen Verfahren unter Vermeidung schnellen Abkühlens gewonnen war, sehr viel intensiver mit Flußsäure behandelt. Die Behandlung währte jedesmal 4 Stunden und wurde möglichst gleichmäßig ausgeführt. Hierbei wurde keine Gewichtskonstanz erzielt. Das Gewicht nahm vielmehr nach jeder Behandlung immer weiter ab und war nach 21maliger, also mehrere Wochen fortgesetzter Behandlung schließlich von 25 g auf 2 g heruntergegangen. In der nachfolgenden Zusammenstellung ist der Gewichtsverlust bei jeder HF-Behandlung in Prozenten der jeweils noch vorhandenen Substanz ausgedrückt.

Anzahl der HF-Behandlungen	1	2	3	4	5	6+7	8	9	10	11
% Verlust . . .	13,9	10,5	14,4	19,7	19,5	21,7	10,2	4,6	6,3	13,4

Anzahl der HF-Behandlungen	12+13	14	15	16	17	18	19	20	21
% Verlust . . .	22,7	12,3	11,2	8,2	7,7	5,6	8,4	9,1	6,6

Der prozentuale Gewichtsverlust, schon wegen der unvermeidlichen Ungleichmäßigkeit der Flußsäurebehandlung schwankend, ist selbst nach 12maliger Behandlung noch so groß wie zu Anfang. Parallel mit diesem Verlust geht eine eigentümliche Veränderung der Substanz. Die Kristalle verlieren allmählich den Glanz. Auf ihren Flächen treten braune Pünktchen auf. Mit zunehmender Dauer der Einwirkung wird die Corrosion immer deutlicher. Die nach der 21. Behandlung noch verbleibende Substanz, im Gewicht auf 2 g von 25 g heruntergegangen, hat allen Glanz verloren und erscheint dem unbewaffneten Auge als ein fast amorphes Pulver, in welchem nur wenige noch etwas glänzende Flitter auftreten. Unter

[1]) Vgl. die frühere Mitteilung.

dem Mikroskop erkennt man noch immer sehr deutlich die Form der Kristalle, welche aber sehr stark zerfressen sind und im Begriff stehen, ganz zu zerfallen. Die weitere Einwirkung der Flußsäure würde schließlich auch diesen Rest offenbar völlig auflösen.

Hieraus ergibt sich die für die Beurteilung der ganzen Sachlage wichtige Feststellung: Auch das kristallisierte Silicium wird von Flußsäure langsam angegriffen und gelöst.

Versuche mit Silber.

Moissan und Siemens[1]) haben aus Silberschmelzen ein Silicium isoliert, welches sie in Flußsäure sehr beträchtlich — bis zu 99% — löslich fanden. Von dem Aussehen desselben schreiben sie:

„Die Kristalle dieser neuen Siliciumart stellen sich dar in dünnen, gelben, durchsichtigen Blättchen von derselben Farbe wie das mittels Aluminium dargestellte Silicium. Die Größe der Kristalle hängt von der Erkaltungsgeschwindigkeit ab. Je nach der Dicke sind sie undurchsichtig oder durchsichtig. Die Farbe dieses Siliciums ist etwas dunkler, wenn die Kristalle dünn sind, als diejenige des gewöhnlichen Siliciums."

Hiernach möchte man schließen, daß dieses Silicium aus Silber sich im Aussehen von dem graphitähnlichen, nach Wöhler dargestellten eigentlich kaum unterscheidet. Wir haben aber ein Silicium, welches dem nach Wöhler gewonnenen ähnlich sieht, aus Silber nur dann erhalten, wenn die Silberschmelze langsam erkaltete und hierdurch das Silicium in der deutlich kristallisierten Form gebildet wurde, wie sie auch durch langsames Erkalten von Aluminiumschmelzen entsteht, wie sie also überhaupt für gewöhnlich auskristallisiert, wenn man nicht gewaltsam abschreckt. Das schwarze kristallisierte Silicium aus den langsam erkalteten Silberschmelzen entwickelt aber mit Flußsäure — im Platinapparat wie oben geprüft — nur wenig Wasserstoff. Es verhält sich also gegen Flußsäure wie das aus Aluminium kristallisierte Silicium, mit anderen Worten, wie es nach unserer obigen Feststellung das kristallisierte graphitähnliche Silicium überhaupt tut, so daß kein Grund vorliegt, eine besondere Modifikation anzunehmen.

Das aus den abgeschreckten Silberschmelzen von uns gewonnene Silicium sieht ganz anders aus. Es ist weit heller als das langsam

---

[1]) *Ber. d. d. chem. Ges.* **37** (1904), 2540.

kristallisierte, erscheint auch bei 960facher Vergrößerung völlig amorph und entwickelt mit Flußsäure rasch und reichlich Wasserstoff. Moissan und Siemens schreiben ferner, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Ausbeute an flußsäurelöslichem Silicium keinen Einfluß zu haben scheine. Diese Angaben stehen also mit unseren Beobachtungen im Widerspruch, insofern das von uns erhaltene, kristallisierte Silicium kaum oder nur wenig Wasserstoff liefert und umgekehrt das Wasserstoff liefernde Silicium aus Silber nicht kristallisiert ist. Außerdem ist es uns niemals gelungen, Präparate zu erhalten, welche in einem so hohen Betrage (bis zu 98°/₀) wie die von Moissan und Siemens in Flußsäure löslich waren, wenn wir als Flußsäurelöslichkeit die Wasserstoffmenge zugrunde legen, welche in unserem Platinapparat bei einstündiger Einwirkung also bei der Hauptwasserstoffentwicklung entsteht. Moissan und Siemens haben die Feststellung, daß Flußsäure mit Silicium Wasserstoff entwickelt, überhaupt nicht gemacht. Sie schließen auf die Flußsäurelöslichkeit ihres Siliciums nur aus der Gewichtsverminderung bei der Behandlung mit Flußsäure. In dieser steckt aber auch alles das, was nicht Silicium selbst ist und unter Einwirkung von Flußsäure verschwindet namentlich SiO_2. Der auffallend hohe Si-Gehalt, z. B. 100,23°/₀, wovon 98°/₀ löslich waren, welchen sie durch Auflösen in Kalilauge von 10°/₀ und Wägen von SiO_2 fanden, hängt vielleicht damit zusammen, daß nicht erwähnt ist, ob der SiO_2-Gehalt des Siliciums bei der Berechnung berücksichtigt wurde (vgl. oben). Vielleicht rührt dieser Gewichtsverlust außer von SiO_2 her von der jedem kristallisierten Silicium und nicht etwa nur einer besonderen kristallisierten Modifikation eigenen langsamen Angreifbarkeit durch Flußsäure, welche aber erst bei langwieriger Einwirkung allmählich zu dessen völliger Auflösung führt (vgl. die obigen Versuche). Eine solche lang anhaltende Einwirkung der Flußsäure haben Moissan und Siemens aber sicher nicht angewandt, weil dies sonst erwähnt wäre. Vielmehr schreiben sie, daß bei der Behandlung in einer Platinschale „ein bestimmter Teil des Siliciums schnell in Lösung ging“ und geben den Gehalt ihrer Produkte an flußsäurelöslichem und -unlöslichem kristallisierten Silicium zahlenmäßig und sogar durch ein Diagramm an.

Wir müssen darauf verzichten, diese Widersprüche völlig aufzuklären und uns begnügen zu sagen, daß unsere Versuche in stets reproduzierbarer Weise immer wieder zu dem Ergebnis führen, daß langsam gekühltes Silicium aus Silberschmelzen nur sehr wenig,

rasch gekühltes Silicium dagegen viel Wasserstoff liefert, und daß ersteres kristallisiert, letzteres amorph ist.

Auf jeden Fall geht aber aus dem Gesagten deutlich hervor, daß Moissan und Siemens nicht das von uns aus abgeschreckten Silberschmelzen gewonnene amorphe Silicium in Händen hatten, wie allein schon ihre äußere Beschreibung beweist.

Veranlaßt durch unsere Beobachtungen über die Wirkung des Abschreckens bei Aluminium-Siliciumschmelzen und in Fortsetzung der früheren Versuche von Heinrich hat neuerdings H. Funk Kontrollversuche über diese Silber-Siliciumschmelzen angestellt, zumal Moissan und Siemens bemerken, daß die Erkaltungsgeschwindigkeit keinen Einfluß auf die Ausbeute an löslichem Silicium zu haben scheine (l. c. S. 2543). Die gewählten Konzentrationsverhältnisse waren hierbei veranlaßt durch die gleichzeitige Bemerkung der genannten Forscher: „Enthält das Silber nicht mehr als 2% Silicium, so kann man sicher sein, daß letzteres so gut wie vollkommen löslich in Flußsäure ist.“

2 g reines Silicium wurden mit 50 g Silber im Kohlerohrwiderstandsofen auf 1500° erhitzt und ca. 20 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Die eine Schmelze wurde durch Eingießen in Wasser rasch abgekühlt, während die andere langsam im Ofen erkaltete. Die beiden Reguli im Gewicht von 47 bzw. 48 g wurden in verdünnter Salpetersäure (ca. 9%) aufgelöst und lieferten je 0,5 g Si, waren also etwa 1%ig. Das der abgeschreckten Schmelze entstammende Produkt ist ein braunes, sehr voluminöses Pulver. Es besteht aus sehr kleinen Teilchen, welche selbst bei 960facher Vergrößerung keine Kristallisation zeigen. Beim Einwerfen in ein mit Sauerstoff gefülltes erhitztes Reagenzrohr entzündet es sich; mit rauchender Salpetersäure gibt es jedoch kein Feuer. Es stimmt also, abgesehen von seiner meist etwas helleren Farbe, überein mit dem aus abgeschreckten Aluminiumschmelzen erhaltenen Produkt. Das aus der langsam gekühlten Schmelze gewonnene Produkt ist grau und viel weniger voluminös; unter dem Mikroskop zeigt es die Formen des kristallisierten Siliciums, auch die hellbraun durchscheinende Farbe des letzteren bei geringerer Dicke. Es entzündet sich nicht in heißem Sauerstoff. Im Platinapparat mit Flußsäure 1 Stunde auf 120° erwärmt, entwickelte das abgeschreckte Produkt mit 70,0% freiem Si eine Wasserstoffmenge von 15,1%, das langsam gekühlte Produkt mit 85,2% freiem Si ergab dagegen eine solche von 8,2%.

Bei einem anderen von K. Eisenmann bei 1600° ausgeführten Versuch, der durch Abschrecken einen 2,8%igen Regulus lieferte, ergab das herausgelöste amorphe Silicium mit Flußsäure eine Wasserstoffmenge von 16%. Zwei weitere bei 1600° ausgeführte Versuche ergaben der eine bei 2,2% Si-Gehalt des Regulus und Abschrecken 44% Wasserstoff, der andere bei 1,6% Si-Gehalt und langsamem Erkalten dagegen 5,5% Wasserstoff. Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen überein, welche früher C. Heinrich im hiesigen Laboratorium erhalten hat und die in der ersten kurzen Mitteilung zum Teil schon berührt wurden. Bei diesen früheren Versuchen konnten wir uns nur eines Kryptolofens und eines kleinen Flammenbogenofens bedienen, auch fehlten uns noch ein geeignetes Meßinstrument für die Temperaturen, die daher nur geschätzt werden konnten, und der Platinapparat für die Flußsäurebehandlung.

Von diesen Heinrichschen Versuchen sei noch folgendes mitgeteilt: Silber und Silicium wurden — meist im Verhältnis 10:1 — im Flammenbogen auf hellste Weißglut erhitzt und die flüssige Schmelze entweder direkt in Wasser gegossen oder langsam gekühlt. Auch hier zeigte sich qualitativ deutlich, daß das schnell gekühlte Silicium reichlich, das langsam gekühlte dagegen nur wenig Wasserstoff mit Flußsäure entwickelte (bei ca. 7—8%igem Regulus). Das Aussehen beider Produkte entsprach dem oben gesagten. Eins von diesen Präparaten, welches aus ca. 5%igem abgeschrecktem Regulus herstammte, wurde später von H. Funk im Platinapparat untersucht. Es lieferte 62,3% Wasserstoff, was bei 79,8% Si-Gehalt der Substanz einer Löslichkeit von 78,9% des Siliciums entspricht.

Der Siliciumgehalt der Produkte wurde etwa ebenso groß wie bei den Aluminiumschmelzen gefunden, zuweilen auch noch niedriger. Es wurde versucht, nach dem Vorgang von Moissan und Siemens die Oxydation während des Schmelzens durch Zusatz von etwas Natrium zu verhindern und das Zusammenschmelzen von Silber und Silicium dadurch zu erleichtern. Einfacher erreicht man wenigstens letzteres durch möglichst rasches Hinaufgehen mit der Ofentemperatur. Andererseits ist eine Kontrolle darüber, ob das Natrium wirklich den Sauerstoff völlig abfängt, ja der Natur der Versuche nach nicht möglich, während es dagegen durch seinen Dampf die Temperaturmessung stört. Auch leidet das Kohlerohr des Ofens hierbei stark. Die Oxydation erfolgt übrigens bei den abgeschreckten Produkten zu einem Teil durch das Ausgießen sowie durch das Wasser und eventuell auch durch die Salpetersäure.

Immerhin könnte man vielleicht durch weniger hohes und weniger langes Erhitzen sowie durch deckende Zusätze beim Schmelzen den SiO_2-Gehalt verringern. Bei unseren Versuchen mit Silber kam es jedoch, wie übrigens auch bei den Versuchen mit Aluminium, zunächst mehr darauf an, eine möglichst homogene Verteilung des Siliciums in der Schmelze zu erzielen, und die Kostspieligkeit der Versuche mit Silber mußte ihre Anzahl beschränken.

Das aus den abgeschreckten Silberschmelzen gewonnene amorphe Silicium hinterläßt — wie das entsprechende aus Aluminium — nach der Behandlung mit Flußsäure ein braunes, ebenfalls amorphes Produkt, welches mit dem aus Aluminiumschmelzen herstammenden nach Aussehen und chemischem Verhalten identisch ist. Z. B. verbrennt es beim Eintragen in rauchende Salpetersäure mit glänzender Feuererscheinung, ebenso mit Chlor und verliert diese Eigenschaft beim Erhitzen in luftfreiem Raum, gewinnt sie aber bei erneutem Abdampfen mit Flußsäure zurück. Von einem solchen Produkt ist in der Arbeit von Moissan und Siemens überhaupt nicht die Rede.

Versuche mit Zink und Blei.

(Von O. Köhler.)

Die Fortsetzung dieser Versuche mit Zink und Blei hat die vorstehenden mit dem Aluminium erhaltenen Resultate bestätigt, insofern auch hier durch Abschrecken ein gegen Flußsäure reaktionsfähigeres Silicium gewonnen wird als beim langsamen Erkalten.

Die Wasserstoffentwicklung durch Flußsäure ist bei den hier erhaltenen Siliciumpräparaten überall verhältnismäßig gering, verglichen mit den aus Aluminium und Silber gewonnenen Produkten. Es hängt dies damit zusammen, daß das Lösungsvermögen dieser Metalle für Silicium im Gegensatz zu Aluminium und Silber nur gering ist und man daher, wenn man nur einigermaßen Silicium in die Schmelze hineinbringen will, schon der Sättigung nahe kommt, da die Dimensionen des Ofens, Zeit- und Materialverbrauch eine allzu große Vermehrung des lösenden Metalles verbieten. Dies bedingt, daß selbst bei raschem Abkühlen die Kristallbildung ziemlich rasch erfolgt. Dementsprechend lassen auch die aus abgeschreckten Zink- und Bleischmelzen gewonnenen Produkte unter dem Mikroskop eine ziemlich große Menge von Siliciumkristallen erkennen. Die langsam gekühlten Produkte haben natürlich das gewöhnliche Aussehen des kristallisierten Siliciums.

Überall aber lieferte das schnell gekühlte Silicium deutlich mehr Wasserstoff als das langsam erkaltete. Die abgeschreckten Präparate haben graue Farbe mit einem Stich ins Braune. Beim Einwerfen in ein erhitztes, mit Sauerstoff gefülltes Reagenzglas verbrennen sie ziemlich lebhaft, namentlich nach der Flußsäurebehandlung. Feuererscheinung beim Einwerfen in kalte rauchende Salpetersäure nach vorausgegangener Flußsäurebehandlung wurde nicht beobachtet.

Die feine Zerteilung des Siliciums gelingt hier offenbar nicht so gut wie bei den Aluminium- und Silberschmelzen.

Die Versuche mit Zink wurden bei 800° ausgeführt. Beim Blei waren wegen der geringen Löslichkeit des Siliciums ziemlich hohe Temperaturen (ca. 1200°) erforderlich, um das letztere wenigstens einigermaßen in Lösung zu bringen. Über 1550° konnte wegen der starken Verdampfung des Bleis nicht hinausgegangen werden. Der Siliciumgehalt betrug bei beiden Metallen weniger als 1%. Die Wasserstoffentwicklung mit Flußsäure überstieg auch bei den abgeschreckten Produkten kaum 10%.

Untersuchung des nach Kühne dargestellten Siliciums.

Das nach der Vorschrift von Kühne aus Quarz, Aluminiumspänen und Schwefel dargestellte Präparat wurde mit kochender Salzsäure erschöpfend behandelt, um etwaiges Aluminiummetall zu entfernen. Das Produkt, welches unter dem Mikroskop die Formen des kristallisierten graphitischen Siliciums zeigt, gab fein zerrieben mit Flußsäure im Platinapparat nur 2,7% Wasserstoff. Es verhält sich also wie das aus Metallen bei langsamer Abkühlung kristallisierte Silicinm.

Untersuchung von geschmolzenem Silicium.

Technisches massives Silicium gab zerrieben eine Wasserstoffmenge von 4%. Von dem gleichen Präparat wurden zwei Proben durch Erhitzen auf 2000° geschmolzen und die eine durch Eingießen in Wasser, die andere langsam gekühlt. Nach dem Zerreiben gab ersteres 3%, letzteres 2,1% Wasserstoff mit Flußsäure. Hier ist also eine Wirkung der verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu erkennen.

Es erschien wünschenswert, dieses Ergebnis noch an reinem Silicium nachzuprüfen, weil das technische Präparat Verunreinigungen,

z. B. 2 % Eisen enthielt. Hierzu wurde kristallisiertes Silicium nach Wöhler aus möglichst eisenfreien Materialien hergestellt und nahezu eisenfrei (0,5 %) gewonnen. Während aber durch die technische Darstellung das Silicium in großen Stücken geschmolzen erhalten wird, ist das Schmelzen von reinem Silicium in losen Kristallen gar nicht leicht, weil es sich beim Erhitzen oberflächlich oxydiert. Hierdurch wird dann das homogene Zusammenschmelzen der Kristalle verhindert. Nach verschiedenen Mißerfolgen gelang das Schmelzen dadurch, daß man die Kristalle zerrieb und unter sehr starkem Druck (4000 kg) zu einer leidlich festen Platte zusammenpreßte. Diese wurde so rasch wie irgend möglich auf 1800° erhitzt und der geschmolzene Tiegelinhalt einmal durch Eingießen in Wasser, das andere Mal langsam gekühlt. Das abgeschreckte Silicium lieferte zerrieben 2,1 % Wasserstoff mit Flußsäure, das langsam gekühlte 1,7 %. Wiederum war also eine verschiedene Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit n i c h t zu erkennen. Auch das Aussehen der beiden Präparate voneinander war kaum verschieden und zeigte bei beiden die Merkmale des kristallisierten Siliciums.

Umwandlung von amorphem in kristallisiertes Silicium.

Das durch Abschrecken aus Aluminiumschmelzen gewonnene amorphe Silicium, ebenso die bei dessen Behandlung mit Flußsäure hinterbleibende Abart desselben lassen sich beide durch Auflösen in Aluminium in die kristallisierte graphitähnliche Form zurückverwandeln. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß diese Substanzen hierbei nicht verbrennen. Da ein Vakuumofen nicht zur Verfügung stand, der das rasche Ausgießen des Tiegels wohl auch erschweren dürfte, wurde in einen Aluminiumblock von der Form des Tiegels eine zylindrische Höhlung gebohrt, welche das amorphe Silicium aufnahm, und die man durch einen gut passenden Aluminiumpfropfen verschloß, der zugleich das Pulver zusammenpreßte. Man erhitzte möglichst rasch auf 1650° und ließ langsam erkalten. Nach dem Weglösen des Aluminiums hinterblieb ein schon für das bloße Auge kristallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als kristallisiertes Silicium vermischt mit SiO_2 erwies. Bedeutend schwieriger ist der gleiche Versuch mit dem braunen bei der Flußsäurebehandlung des abgeschreckten Siliciums hinterbleibenden Produkt, wegen dessen noch größerer Entzündlichkeit. Der Versuch gelang erst, als bei sonst gleicher Anordnung dieses Silicium noch

mit Aluminiumpulver vermischt wurde. Beim Weglösen des Aluminiums hinterblieb eine geringe Menge von kristallisiertem mit viel SiO_2 vermischten Silicium, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte.

Untersuchung von „amorphem" Silicium.

(Nach Versuchen von O. Köhler.)

Als amorphes Silicium wird in Hand- und Lehrbüchern dasjenige bezeichnet, welches nach Gattermann und Winkler[1]) durch Reduktion von Quarz mit Magnesium erhalten wird. Wir haben dieses Silicium wiederholt nach der von Vigouroux[2]) modifizierten Vorschrift dargestellt, um es mit dem aus abgeschreckten Silber- und Aluminiumschmelzen entstehenden zu vergleichen. Das aus nahezu eisenfreien Materialien gewonnene Reaktionsprodukt wurde mit heißer Salzsäure erschöpfend extrahiert. Der dunkelbraune Rückstand, im Platinapparat mit Flußsäure erhitzt, lieferte 2 % Wasserstoff. Da dieses Rohprodukt 45 % freies Silicium enthielt zufolge Messung des mit Kalilauge entwickelten Wasserstoffes, entspricht dies bezogen auf den Siliciumgehalt 4,4 % Wasserstoff, von dem nur ein kleiner Teil auf Ferrosilicium kommt (gefundener Eisengehalt 0,5 %). Dieses „amorphe" Silicium verhält sich also gegen Flußsäure wie kristallisiertes Silicium. Dem entspricht das mikroskopische Bild. Man erkennt in diesem nur ganz wenig feines Silicium von der Teilchengröße des amorphen aus abgeschrecktem Silber oder Aluminium erhältlichen. Die Hauptmenge besteht außer aus viel farblosen Verunreinigungen aus kristallisiertem Silicium, dessen Formen, wenn auch oft in schlechterer Ausbildung an den scharfen Kanten, den eigentümlichen Krümmungen und der hornartig hellbraun durchscheinenden Farbe dünnerer Kristalle leicht zu erkennen sind. Nach der Behandlung mit Flußsäure ist das Bild fast das gleiche, abgesehen davon, daß Verunreinigungen weggelöst sind.

Dieses sog. „amorphe" Silicium ist also in der Hauptsache von dem kristallisierten nicht verschieden.

Die Modifikationen des Siliciums.

Das Silicium tritt nach dem vorstehenden in zwei Formen auf: kristallisiert und amorph. Die kristallisierte Form wird von Flußsäure sehr langsam gelöst. Die amorphe, aus abge-

---

[1]) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22 (1889), 186; 23 (1890), 2655.

[2]) *Ann. chim.* (7) 12 (1897), 34.

schrecktem Aluminium oder Silber gewinnbare Form reagiert in der Wärme mit Flußsäure heftig, wobei ein Teil, der mit Wasserstoff beladen ist, trotz geringerer Größe der Partikelchen als viel beständiger gegen Flußsäure zurückbleibt, bei andauernder Behandlung sich aber schließlich ebenfalls löst. Auch gegen andere, namentlich oxydierende Agentien verhalten sich kristallisiertes und amorphes Silicium sehr deutlich verschieden.

Es erhebt sich die Frage: Entspricht dieses verschiedene chemische Verhalten der beiden Siliciumformen zwei allotropen Modifikationen oder besteht nur eine graduelle Verschiedenheit zwischen dem kristallisierten und dem in äußerst feiner Verteilung dargestellten amorphen Silicium? Hieran schließt sich die weitere Frage, ob das Silicium einen Umwandlungspunkt besitzt. Eine thermische Untersuchung des Siliciums auf Umwandlungspunkte scheint noch nicht ausgeführt zu sein und ich hoffe darauf später zurückkommen zu können. Gegenwärtig spricht sehr gegen die Existenz von Umwandlungspunkten, daß man das verschiedene Verhalten von abgeschrecktem und nicht abgeschrecktem Silicium nur bei Lösungen in Metallen, nicht an massivem Silicium beobachtet. Letzteres verhält sich, ob langsam oder schnell gekühlt, gleich, nämlich wie das kristallisierte Silicium.

Wir haben also hier einen ganz interessanten, durch die Eigentümlichkeit des metallischen Lösungsmittels bedingten Fall. Wenn man die gesättigte Lösung einer kristallisierten Substanz schroff kühlt, so beobachtet man sonst stets oder doch fast stets, daß die ausgeschiedenen Teilchen zwar sehr klein sind, aber unter dem Mikroskop sich als obschon sehr winzige Kristalle zu erkennen geben, die durch Selbstumkristallisieren allmählich größer werden. Hier wird nun durch das Erstarren des metallischen Lösungsmittels beim raschen Abkühlen die Bildung von Kristallen verhindert oder nahezu verhindert, denn die aus schroff gekühlten Schmelzen herausgelösten feinen Teilchen lassen auch bei 960facher Vergrößerung keine Spur von Kristallisation erkennen, während beim langsamen Abkühlen sich schöne Kristalle bilden. Umgekehrt läßt sich durch Auflösen des feinen amorphen Siliciums in Aluminium dieses in den kristallisierten Zustand zurückverwandeln. Die Gesamtheit dieser Tatsachen spricht zurzeit wohl dafür, daß es sich bei dem amorphen Silicium um ein kristallisiertes von äußerst feiner Verteilung handelt, welches eben durch diese Verteilung eine so viel größere Reaktionsfähigkeit erhält, als sie das kristallisierte besitzt. Alle Umstände,

welche Kristallbildung begünstigen, wirken der Entstehung eines sehr reaktionsfähigen Siliciums entgegen. Allerdings ließ sich ein solches Reaktionsvermögen mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln durch mechanisches Zerkleinern von kristallisiertem Material nicht hervorrufen. Doch ließen sich andererseits an den aufs feinste zerriebenen Pulvern immer noch die charakteristischen Merkmale wahrnehmen, durch welche sie als Trümmer von Kristallen zu erkennen sind. Der Grad von Verteilung, auf den es hier ankommt, war also auf mechanischem Wege bisher nicht erreichbar.

Nun hat Debye amorphes Silicium mit Röntgenstrahlen untersucht und gefunden, daß seine Kristallstruktur mit der des kristallisierten identisch ist. Da aber dasjenige Silicium, welches bisher in der Chemie als amorph gegolten hat, nämlich das aus SiO_2 und Magnesium dargestellte, nach dem oben Mitgeteilten sich durch sein chemisches Verhalten und sein Aussehen unter dem Mikroskop als kristallisiert zu erkennen gibt, so scheint die Frage noch offen zu sein; zum mindesten ist sie für das aus abgeschrecktem Silber und Aluminium erhältliche amorphe Silicium noch offen.

Eine gewisse Schwierigkeit macht noch die Erklärung für das Verhalten desjenigen Siliciums, welches bei der Behandlung des amorphen, abgeschreckten, mit Flußsäure als widerstandsfähiger gegen diese hinterbleibt, obgleich es noch feiner verteilt ist wie letzteres und mit anderen, z. B. oxydierenden Agentien, noch energischer als dieses reagiert. Man gelangt hier zu der Annahme, daß es sich um eine Art Passivierung durch den Wasserstoff handelt, mit welchem dieses Silicium beladen ist, und daß diese Gashülle die feinen Partikelchen vor dem Angriff der Flußsäure schützt. Damit steht im Einklang, daß es, wenn man den Wasserstoff durch Erhitzen im Vakuum austreibt, von Flußsäure wieder stärker angegriffen wird und sich durch abwechselndes Erhitzen und Wiederbehandeln mit Flußsäure schließlich ebenfalls auflösen läßt.

München, *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1921.

Über die Hydratbildung des Selendioxydes.

Von Wilhelm Manchot.

Nach Versuchen von Karl Ortner.

Mit 1 Figur im Text.

Zu Versuchen mit Selenverbindungen, welche nach einer anderen Richtung gehen, hatte ich eine gewisse Menge von seleniger Säure darzustellen. Ich habe diese Gelegenheit benutzt, die Hydratbildung des Selendioxyds etwas genauer zu untersuchen, da dies im Hinblick auf die Analogiebeziehungen zur schwefligen Säure Interesse bietet. Im Nachstehenden soll hierüber nach den von K. Ortner auf meine Veranlassung ausgeführten Versuchen berichtet werden.

Während die Hydratbildung beim Schwefeldioxyd recht verwickelte Verhältnisse bietet, nimmt sie nach diesen Versuchen beim Selendioxyd einen einfachen und übersichtlichen Verlauf. Die Frage ist aber keineswegs von vornherein damit erledigt, daß man Selendioxyd in Wasser löst und die auskristallisierte Substanz nach dem Trocknen analysiert. Da die so dargestellte Substanz an der Luft zerfließt und über Trockenmitteln Wasser abgibt, so kann man nicht ohne Willkür den gerade erreichten, mehr oder weniger zufälligen Trocknungszustand bei der Aufstellung einer Hydratformel zugrunde legen. Über den Bereich von Versuchen solcher Art geht aber das wenige über diese Hydratbildung Bekannte nicht hinaus.

Die selenige Säure wurde in bekannter Weise durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure, völliges Trockenmachen des Rückstandes durch Erhitzen bis zur beginnenden Sublimation und wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser bereitet. Die Kristalle wurden zwischen Filtrierpapier scharf abgepreßt.

1. Erstarrungskurve wäßriger Lösungen von seleniger Säure.

Es wurde zunächst die Frage untersucht, ob das Selendioxyd mehrere Hydrate bildet. Zu diesem Zweck wurden Lösungen von seleniger Säure mit annähernd dem beabsichtigten Gehalt dargestellt

und nach der Bestimmung des Erstarrungspunktes der wirkliche Gehalt an SeO_2 für einen herausgenommenen und gewogenen Teil der Lösung gewichtsanalytisch nach der Hydrazinmethode durch Wägen des abgeschiedenen Selens ermittelt. Da das Selendioxyd sehr hygroskopisch und die wasserhaltige selenige Säure zerfließlich ist und da andererseits die letztere über Trockenmitteln Wasser abgibt, so erschien dieses Verfahren zweckmäßiger und sicherer als Lösungen von bekanntem Gehalt aus seleniger Säure von bestimmtem Trocknungsgrad herzustellen. Mit sehr verdünnten Lösungen beginnend, konnte man durch Zufügen einer weiteren Menge von seleniger Säure dann leicht konzentriertere Lösungen herstellen, die in jedem Fall nach Feststellung des Erstarrungspunktes wie oben angegeben, analysiert wurden. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Der Prozentgehalt bedeutet Gramm anhydrisches SeO_2 in 100 g Lösung.

% SeO_2	Bodenkörper	Temperatur
0,99	Eis	− 0,2°
4,88	„	− 1,1
21,83	„	− 5,0
33,00	„	− 8,2
37,64	„	− 9,9
40,65	„	− 11,3
44,00	„	− 13,0
47,03	„	− 14,9
49,10	„	− 16,5
53,60	„	− 20,0
57,00	Eis + $SeO_2 \cdot H_2O$	− 23,0
58,00	$SeO_2 \cdot H_2O$	− 21,0
61,60	„	− 12,5
63,40	„	− 7,0
68,32	„	+ 7,0
72,52	„	+ 22,0
77,50	„	+ 42,0
82,50	„	+ 65,0

Wie man sieht, tritt nur ein eutektischer Punkt, nämlich bei der Temperatur von − 23° für einen Gehalt von 57% SeO_2 auf. Man bemerkte außer Eis nur eine Art von Kristallen. Die Kurve steigt offenbar zu einem Maximum in der Nähe des Monohydrates (entsprechend 86,07% SeO_2) an, doch konnte sie nicht über 82% hinaus verfolgt werden, weil man dann zu stark erhitzen muß, um die Lösung klar zu bekommen und dieses kaum mehr gelingt, wenigstens nicht ohne daß zugleich Anzeichen von Zersetzung (Abscheidung von etwas Selen) auftreten.

Auf jeden Fall geht aus diesen Versuchen hervor, daß nur das Monohydrat $SeO_2 \cdot H_2O$ oder noch ein wasserärmeres Hydrat in Betracht kommt. Es wurde deshalb die Dampfspannung der selenigen Säure untersucht, um das Monohydrat als chemische Verbindung zu charakterisieren und die Frage, ob etwa noch ein anderes Hydrat überhaupt in Betracht kommen kann, zu entscheiden.

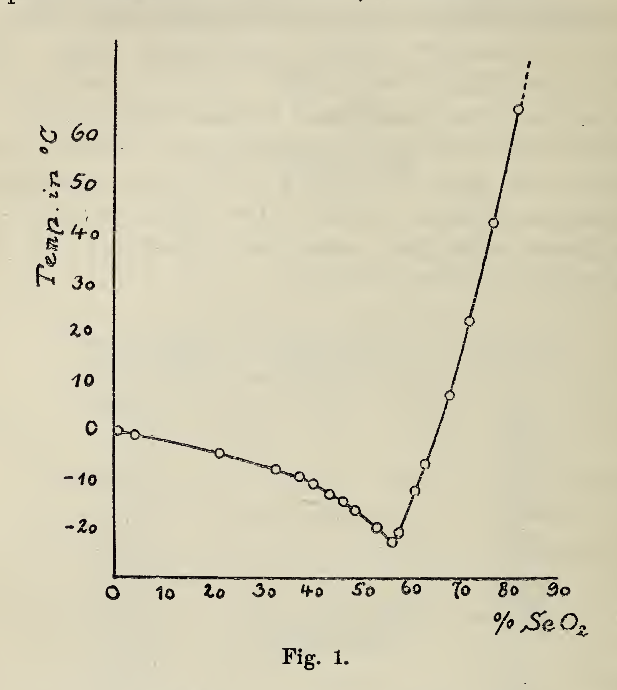


Fig. 1.

2. Dampfspannung der selenigen Säure.

Zur Untersuchung der Dampfspannung diente ein vollständig aus Glas gefertigter kleiner Apparat, bestehend aus einem kurzen Quecksilbermanometer, an welches drei Hähne angeschmolzen waren. Von diesen führt der eine zur Hochvakuumpumpe, die beiden anderen zu kleinen Kölbchen, welche mit Hilfe von Schliffen angefügt werden konnten. Das eine dieser Kölbchen dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz, das andere wurde je nach Bedarf mit Wasser oder einem Trockenmittel wie Phosphorpentoxyd beschickt. Man konnte also das Trockenmittel nach Belieben auf die Substanz einwirken lassen oder absperren. Nachdem der Apparat mit der Hochvakuumpumpe evakuiert und auf vollständige Dichtigkeit geprüft ist, beobachtet man die Einstellung des Mano-

meters. Hierbei wurde der ganze Apparat in einem größeren Glasgefäß mit parallelen Wänden vollständig unter Wasser versenkt. Das Wasser wurde durch eine Heizvorrichtung genau auf der Versuchstemperatur erhalten.

Wir haben uns zunächst überzeugt, daß beim Hineinbringen von Wasser oder Salzen wie Zinksulfat und anderen von bekannter Dampfspannung die richtige Dampfspannung, wie sie aus LANDOLTS Tabellen zu entnehmen ist, sich einstellte. Hierbei hat man, wenn man höhere als Zimmertemperatur anwendet, allerdings auf die Dichtigkeit der mit Fett gedichteten Hähne und Schliffe besonders zu achten. Bei den vielstündigen Versuchen erwies es sich als zweckmäßig, den Apparat meistens nur so weit in das warme Wasser einzutauchen, daß die Substanz selbst auf die Versuchstemperatur erhitzt, die Schliffe aber nicht eingetaucht waren, und nur für den Zweck der Ablesung den Apparat vollständig unterzutauchen. Letzteres ist notwendig, um teilweise Kondensation des Wasserdampfes zu verhüten.

Man brachte nun in das eine Kölbchen feuchte, teilweise zerflossene selenige Säure hinein und beobachtete die Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen, wie sie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist. Evakuiert man andauernd mit der Hochvakuumpumpe, so erreicht man nur langsam das Verschwinden der zerflossenen Teile. Weit schneller oder wenigstens bequemer geht dies, wenn man in das andere Kölbchen Phosphorpentoxyd hineingibt und bei der Versuchstemperatur stundenlang stehen läßt, wobei die Dampfspannung der Substanz nach Absperrung des Phosphorpentoxyds ab und zu abgelesen wird.

Temperatur	Dampfspannung I	Dampfspannung II
Zimmertemperatur	—	2 mm
32,0°	16 1/2 mm	—
32,1	—	4 1/2
35,0	—	5
35,4	18	—
36,1	18 1/2	—
36,8	19	—
38,1	—	6
38,3	19 1/2	—
39,2	—	6 1/2
39,5	21	—
40,3	22	7

Unter I sind die Dampfspannungen angegeben, welche an feuchter Substanz — also mit anhängender gesättigter Lösung —

beobachtet wurden. Auf die Werte von II ging die Dampfspannung herunter, wenn die flüssigen Anteile verschwanden. Setzte man nun die Entwässerung fort, so blieb die Spannung andauernd konstant, um schließlich bei vollständiger Entwässerung auf Null oder praktisch nahezu Null zu sinken. Der Verlauf dieser Entwässerung wurde zugleich mit der Wage kontrolliert, und es zeigte sich, daß zu der Zeit, wo die Spannung den scharfen Abfall von der zerflossenen Substanz zu der Spannung des kristallisierten Hydrates zeigt, der Wassergehalt der noch vorhandenen Substanz dem Monohydrat sehr nahekommt, was am Schlusse des Versuches durch Vergleich des Restgewichtes an trockenem SeO_2 mit den Zwischengewichten festgestellt wurde.

1,2054 g zeigten bei 40,2° die Tension 22 mm, nach zweistündiger Entwässerung 7 mm, während das Gewicht um 0,015 g (entspricht 1,24%) abgenommen hatte. Die nächste Wägung ergab einen Gewichtsverlust von 0,0576 g oder 4,78%, die folgende einen solchen von 0,0748 g oder 6,2%, während die Tension 7 mm betrug. Nach weiterer Entwässerung fällt die Spannung auf praktisch Null, ohne daß ein Zwischenwert auftritt, bei einem Gesamtgewichtsverlust von 0,1792 g oder 14,87%. Zieht man hiervon die erste Gewichtsverminderung ab, welche nach dem ersten Abfall der Spannung von 22 mm auf 7 mm beobachtet wurde, so ergibt sich ein Verlust von 13,63%, während der Monohydratformel 13,93% Wasser entsprechen.

Nach völliger Entwässerung trat die Spannung wie vorher wieder ein, wenn an den Apparat ein mit Wasser beschicktes Kölbchen angehängt oder sehr vorsichtig Wasser zugegeben wurde. Dieser Versuch bietet mehr Schwierigkeiten insofern die gleichmäßige Durchfeuchtung der Substanz einige Zeit erfordert.

1,0182 g nahmen 0,059 g Wasser (oder 5,48%) auf. Tension 7 mm bei 40,3°, bei der nächsten Wägung auf direkten Wasserzusatz 0,0938 g oder 8,43%. Tension 7 mm. Nach weiterer Wasserzugabe betrug die Gewichtszunahme 0,1406 g oder 12,13%, die Tension stellte sich jedoch zuerst auf $21^1/_2$ mm ein, ging aber über Nacht wieder auf 7 mm zurück. Bei weiterem Wasserzusatz wurde die Grenze des Wassergehaltes für das Monohydrat überschritten, die Gewichtszunahme betrug 0,2950 g oder 22,47% bei $23^1/_2$ mm Tension. Geringe Temperaturerhöhung genügte jetzt um die Substanz völlig aufzulösen, was bei weiterer Wasserzugabe immer leichter erfolgt, während die Spannung weiter wächst.

Wenn man die selenige Säure im Exsikkator über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, so wird sie im Laufe einer größeren Anzahl von Tagen ebenfalls entwässert wie man auch an dem Trübewerden der Kristalle außer durch die Gewichtsabnahme bemerkt. Man kann hier einigermaßen erkennen, daß die Gewichtsabnahme langsamer wird,

wenn die Substanz die Zusammensetzung des Monohydrates erreicht hat. Schließlich wird das Monohydrat dabei vollständig entwässert.

In einer nach Beendigung dieser Versuche uns zu Gesicht gekommenen kürzlich erschienenen Arbeit von ROSENHEIM und KRAUSE[1]) wird selenige Säure verwendet, welche durch starkes Zentrifugieren und nachheriges tagelanges Aufbewahren im Vakuum über Ätzkali getrocknet war. Eine wirkliche Gewichtskonstanz tritt jedoch nach unseren Beobachtungen auch über Ätzkali nicht ein. Man kann aber mit diesem Trockenmittel eine praktisch genügend trockene selenige Säure bekommen. Es liegt daran, daß auch hier nach der Wegnahme der anhängenden Feuchtigkeit durch das Ätzkali die weitere Entwässerung des Monohydrates zuerst sehr langsam vorwärts geht, so daß man, wenn die Beobachtung nur einige Tage fortgesetzt wird, praktisch Gewichtskonstanz annähernd erreicht. Wirklich konstant wird jedoch die Substanz nicht. Wenn man ihr Gewicht längere Zeit verfolgt, so bemerkt man eine fortschreitende langsame Verminderung des Gewichtes während gleichzeitig auch die Verwitterung der vorher durchsichtigen Kristalle unter dem Mikroskop erkennbar wird.

2,9962 g, welche mit Filtrierpapier scharf abgepreßt, aber nicht zerrieben waren, um die mikroskopische Betrachtung nicht zu erschweren, verloren bei Zimmertemperatur im Vakuum über festem Ätzkali nach 1 Tag 0,037 g entsprechend 1,23 %, nach 2 Tagen im ganzen 0,04 g entsprechend 1,33 %. 1,4288 g der so getrockneten Substanz zeigten nach 4 weiteren Tagen eine Abnahme von 2,6 mg, wobei gleichzeitig Spuren von Verwitterung an den Kristallen zu bemerken sind. Nach 4 weiteren Tagen waren Gewichtsabnahme mit 0,0246 g (1,72 %) und Verwitterung sehr deutlich geworden. Als nach weiteren — zufälligerweise erst — 4 Wochen wieder gewogen wurde, zeigte die Substanz völlig verwittertes Aussehen und einen Gesamtverlust von 0,1950 g (13,65 % ber. für Entwässerung des Monohydrats 13,93 %).

Hat die Verwitterung einmal deutlich begonnen, so scheint sie dann schneller fortzuschreiten, wohl deshalb weil die Kristalle zerfallen. Die Substanz war also schließlich fast ganz entwässert. Dies Verhalten rührt davon her, daß die selenige Säure bei Zimmertemperatur bereits eine deutliche jedoch k l e i n e Dampfspannung besitzt (vgl. oben), während bei Ätzkali eine deutliche meßbare Dampfspannung weder bei Zimmertemperatur noch bei 40^0 beobachtet werden konnte. Entsprechend dieser geringen Dampfspannung sieht man die Substanz an der Luft meist zerfließen und nur bei sehr trockener Luft trocken werden.

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **118** (1921), 177.

Es wurde also bei diesen Dampfspannungsmessungen in Übereinstimmung mit der Erstarrungskurve gefunden, daß das Selendioxyd nur ein Hydrat $SeO_2 \cdot H_2O$ bildet, welches eine durch seine konstante Dampfspannung scharf definierte chemische Verbindung ist.

3. Molekulargröße und Dissoziationsgrad der selenigen Säure.

Um die Molekulargröße der selenigen Säure zu bestimmen, sind zunächst die nachstehenden Versuche Nr. 1 und Nr. 3 ausgeführt worden, welche ein etwas kleineres als das der Formel des Monohydrats $SeO_2 \cdot H_2O$ entsprechende Molekulargewicht ergeben, wodurch sie zugleich zeigen, daß die selenige Säure in einer etwa $^1/_1$-Lösung wenig, in einer $^1/_{10}$-Lösung etwas mehr aber auch noch ziemlich wenig dissoziert ist, somit zu den schwächeren Säuren gehört.

Nr.	g $SeO_2 \cdot H_2O$ in 100 g H_2O	Gefrierpunkts-Temp.	g-Mol. in 1000 g H_2O	Mol. Ern.	Dissoziationsgrad α
1	1,253	0,217°	0,0970	2,24°	0,21
2	1,274	0,217	0,0986	2,20	0,19
3	13,750	2,050	1,064	1,93	0,04
4	13,420	1,979	1,039	1,90	0,03

Nachdem diese Versuche ausgeführt waren, wurde eine inzwischen — während der Herbstferien — erschienene Arbeit von Rosenheim und Krause bemerkt, in welcher ebenfalls Molekulargewichtsbestimmungen der selenigen Säure angegeben sind. Diese beiden Forscher finden, daß die Gefrierpunktserniedrigung ihrer verdünntesten Lösung enthaltend 0,5810 g in 100 g Wasser oder 0,045 Mole in 1000 g Wasser nach 24 Stunden von 0,09° auf 0,115°, einer konzentrierteren enthaltend 3,09 g in 100 g Wasser oder 0,239 Mole in 1000 g Wasser von 0,52° auf 0,56° zugenommen hatte. Sie schließen aus dieser von ihnen beobachteten nachträglichen Zunahme der Depression, daß „in den konzentrierteren frischen wäßrigen Lösungen der selenigen Säure assozierte Moleküle etwa $(H_2SeO_3)_2$ vorhanden sind, die in den gealterten Lösungen sich teilweise spalten."

Die Gefrierpunktsbestimmungen wurden deshalb mit den inzwischen etwa 3 Wochen alt gewordenen Lösungen wiederholt. Es ergab sich jedoch weder für die verdünntere noch für die konzentriertere Lösung eine Veränderung der Depression. Gef. 0,215° statt 0,217° bzw. 2,04° statt 2,05°.

Soweit sich noch feststellen ließ, war die erste Bestimmung des Gefrierpunktes bei der verdünnteren Lösung etwa einen halben Tag nach der Bereitung, die der konzentrierteren Lösung innerhalb weniger, höchstens etwa 4 Stunden

nach der Herstellung ausgeführt worden. Da aber diese Lösungen immerhin vielleicht bereits gealtert sein konnten, als sie zum erstenmal auf den Gefrierpunkt untersucht wurden, haben wir zwei neue Lösungen bereitet und von diesen sofort nach der Herstellung den Gefrierpunkt ermittelt. Bei dem Versuch Nr 2 mit einer etwa $^1/_{10}$ molaren Lösung ergab sich als Mittel von 9 Ablesungen, welche im ganzen $4^1/_4$ Stunden in Anspruch nahmen, eine Depression von 0,217°, um welche herum die sämtlichen Ablesungswerte unregelmäßig im Maximum um ± 0,007° schwankten, ohne mit der Zeit zu wachsen. Bei der Wiederholung nach 24 Stunden wurde fast die gleiche Depression, nämlich 0,214°, nach weiteren 24 Stunden wiederum fast der gleiche Wert im Mittel von 5 Ablesungen, nämlich 0,221° gefunden. Während des Alterns war die Lösung bei 0° aufbewahrt worden. Ein anderer Teil der gleichen Lösung, welcher 8 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, lieferte den Wert 0,230°, also — wenn überhaupt eine Zunahme — jedenfalls eine ganz undeutliche, wobei noch zu bemerken ist, daß infolge eines Unfalles hier nicht das gleiche Thermometer wie bei der ursprünglichen Bestimmung benutzt werden konnte.

Für die konzentriertere etwa $^1/_1$ molare Lösung Nr. 4 ergab sich Entsprechendes, nämlich sofort nach der Herstellung der Wert 1,979° im Mittel von 5 Ablesungen und nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur der Wert 1,972° im Mittel von 6 Ablesungen.

Diese Versuche von K. Ortner erlauben also nicht den Schluß, daß die Gefrierpunktserniedrigung bei den verdünnten Lösungen der selenigen Säure mit dem Altern zunimmt. Wir sind daher der Meinung, daß Rosenheim und Krause die Genauigkeit der Bestimmungen zu sehr urgieren. Die von ihnen beobachteten Zunahmen des Gefrierpunktes um 0,025° bzw. 0,04° beim Altern der Lösungen gehen über die bei Gefrierpunktsbestimmungen möglichen Versuchsfehler doch nicht eigentlich hinaus, zumal, wenn man bedenkt, wie sehr bei dieser Methode die Übereinstimmung der Versuche von der gleichmäßigen Behandlung scheinbar nebensächlicher Äußerlichkeiten abhängt und daß einer der hauptsächlichsten Fehler, die durch das Altern der Lösung verursacht sein können, nämlich das Verdunsten von Lösungsmittel, ja Zunahme der Depression bewirkt. Zu bemerken ist übrigens, daß die verdünnteste Lösung der genannten Autoren nicht wie dort berechnet den niedrigsten Wert für das Molekulargewicht nämlich nicht 112,7, sondern fast den gleichen Wert wie ihre konzentrierteste Lösung ergibt, nämlich 119 bzw. 122 je nachdem, ob die Konstante zu 1,85° oder 1,89° angenommen wird. Im übrigen und von der nachträglichen Zunahme der Depression abgesehen stehen ihre Angaben mit den Beobachtungen von K. Ortner nicht in Widerspruch.

Es kommt noch hinzu, daß der Widerspruch überhaupt nicht vorhanden ist, welchen Rosenheim und Krause zwischen der Dissoziationskonstante der selenigen Säure einerseits und der Ge-

frierpunktserniedrigung andererseits finden. Sie meinen, daß die selenige Säure zufolge den Gefrierpunktsbestimmungen weniger dissoziiert sei als die Bernsteinsäure, somit weniger als man nach der Dissoziationskonstante erwarten sollte, welche letztere sie auf Grund ihrer Leitfähigkeitsmessungen, die mit solchen von Ostwald gut übereinstimmen, für derjenigen der Bernsteinsäure nahestehend halten. Dies gibt ihnen dann den Anstoß, eine Erklärung für diesen vermeintlichen Widerspruch zu suchen, und sie wollen diese in der Hypothese finden, daß in den frischen Lösungen assozierte Moleküle etwa $(H_2SeO_3)_2$ vorhanden seien, die sich beim Altern spalten.

Nun fällt das Argument mit der Bernsteinsäure ohne weiteres weg, weil im Gegenteil die Bernsteinsäure viel geringere Leitfähigkeit hat als die selenige Säure nach den eigenen Messungen von Rosenheim und Krause und nach Ostwald. Dies ergibt sich schon durch Vergleich der λ-Werte von Bernsteinsäure und seleniger Säure. (Es scheint bei der Gegenüberstellung der beiden Säuren k mit 100 k verwechselt worden zu sein.) Auch die Gefrierpunktserniedrigungen der Bernsteinsäure (vgl. Landolts Tabellen) sind viel kleiner als die der selenigen Säure. Berechnet man den Dissoziationsgrad der selenigen Säure nach den Gefrierpunktsbestimmungen von Ortner, so ergibt sich — übrigens auch nach den Zahlen von Rosenheim und Krause — daß er viel größer ist wie bei der Bernsteinsäure und der Leitfähigkeit der selenigen Säure schätzungsweise ungefähr entspricht. Für eine vergleichende Berechnung reicht das Zahlenmaterial der Leitfähigkeitsmessungen nicht aus.

Mit dem Ausscheiden des erwähnten Widerspruchs fällt zugleich der Anstoß zu der Annahme fort, daß in den Lösungen der selenigen Säure assozierte Moleküle $(H_2SeO_3)_2$ auftreten. Auch wäre dann zu erwarten, wenn letzteres schon in 0,045 molaren Lösungen der Fall wäre, daß diese Assoziation in der $^1/_1$ molaren Lösung noch viel deutlicher auftreten müßte, was nicht der Fall ist. Man kommt also sehr gut ohne diese Hypothese aus.

Die selenige Säure tritt somit in den verdünnten wäßrigen Lösungen mit dem Molekül H_2SeO_3 auf. Sie ist zu einem geringen Betrag — jedoch erheblich mehr als organische Säuren von der Stärke der Bernsteinsäure — dissoziiert. Ihre Dissoziation mag etwa derjenigen der Weinsäure nahestehen.

München, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 22. Dezember 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1921.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institute für physikalische Chemie der Universität Göttingen CI.

Untersuchungen über Neusilberlegierungen.

Von Walter Voigt.

Mit 7 Figuren im Text.

Das Zustandsdiagramm der Cu-Ni-Zn-Legierungen ist von Tafel[1]) ausgearbeitet worden, der gleichzeitig eine Übersicht über die Farben und über die Festigkeitseigenschaften dieser Legierungen gibt, die er beim Zerschlagen und beim Behandeln der Reguli mit der Hobelmaschine beobachtete. Außer dieser Arbeit finden sich in der metallographischen Literatur über diese Legierungen keine weiteren Angaben.

Im folgenden sind die Neusilberlegierungen derjenigen Zusammensetzungen untersucht worden, die nach Tafel mechanisch bearbeitbar sind. Sie liegen — Fig. 1 — im Gebiet Cu-Ni-A-G- und bilden nach Tafel ternäre Mischkristalle.

Im wesentlichen handelte es sich darum, näheres über den elektrischen Leitungswiderstand, die thermoelektrische Kraft, sowie über die chemischen und galvanischen Eigenschaften der betreffenden Legierungen zu erfahren.

A. Herstellung der Schmelzen und ihre Weiterbehandlung.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Zink von Kahlbaum, und Elektrolytkupfer mit 99,96% Cu. Das verwandte Nickel enthielt 98,8% Ni und 1,2% Co, Cu und Fe. Es wurden je 10 g der Legierungen hergestellt. Die reinen Metalle wurden im Kurzschlußofen in Porzellanrohren E. II. zusammengeschmolzen. In das vollständig flüssige Gemisch von Kupfer und Nickel wurde unter guten Umrühren bei möglichst niedriger Temperatur das Zink in etwa linsengroßen Stückchen eingetragen. Die Kristallisationsintervalle wurden in ungefähr 15 Minuten durchschritten und die Legierungen

[1]) V. E. Tafel, *Zeitschr. Metallurgie* 5 (1908), 414.

1,5 Stunden lang ca. 50⁰ unterhalb der Temperatur des Schmelzbeginns getempert.

Um allzustarke Oxydbildung zu verhüten, wurde unter einer Holzkohlendecke gearbeitet. Die Holzkohle, die längere Zeit im Porzellantiegel geglüht worden war, wurde eingetragen, nachdem die Schmelzen vollständig erstarrt waren. Die Cu-Zn-Legierungen und die Legierungen des Schnittes 6 wurden im Koherohr zusammengeschmolzen, um allzustarke Oxydbildung zu verhüten.

Die erschmolzenen Reguli wurden zurückgewogen und der prozentuale Verlust berechnet, der in Tabelle 1, Spalte 6 angegeben ist.

Tabelle 1.

Schnitt Nr.	Schmelze Nr.	Einwage in Gew. %			Verlust in %	Analytisch gefunden Gew. %			Molgehalt		
		Cu	Ni	Zn		Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
	1	75	25	·	0,2	nicht analysiert			0,74	0,26	·
	2	69	23	8	2,0	70,41	22,47	7,53	0,69	0,24	0,07*
	3	62	21	17	2,0	64,26	21,42	14,43	0,66	0,23	0,11
1	4	55	18,5	26,5	2,2	56,82	18,20	22,98	0,58	0,19	0,23*
	5	49	18	35	12,4	53,12	18,02	28,86	0,53	0,19	0,28
	6	45	40	15	13,1	50,23	17,00	32,77	0,50	0,18	0,32
	7	85	15	·	0,2	nicht analysiert			0,84	0,16	·
	8	77	13	10	2,6	78,31	12,84	6,79	0,79	0,14	0,07*
2	9	68	12	20	2,7	68,94	12,41	18,65	0,69	0,13	0,18
	10	60	10	30	3,6	61,27	9,30	29,43	0,61	0,10	0,29
	11	53,8	9,5	36,7	7,5	57,93	10,51	31,56	0,58	0,11	0,31
	12	51	9	40	12,8	56,31	10,01	33,68	0,55	0,11	0,34
	13	90	10	·	0,2	nicht analysiert			0,89	0,10	·
	14	79,5	8,5	12	0,3	81,00	9,12	9,88	0,81	0,10	0,09
3	15	70,5	7,5	22	1,7	73,00	6,52	20,48	0,73	0,07	0,20
	16	63	7	30	12,0	65,56	7,32	27,12	0,66	0,08	0,26
	17	58,3	7	34,5	7,5	61,85	7,01	31,14	0,66	0,08	0,26
	18	95	5	·	0,2	nicht analysiert			0,95	0,05	·
	19	84	4	12	0,2	86,89	3,20	9,91	0,87	0,03	0,10
4	20	74,2	3,8	22	1,3	75,10	4,01	20,89	0,75	0,04	0,21
	21	66	3	31	0,5	65,63	4,13	30,24	0,66	0,05	0,29
	22	63	3	34	1,8	65,87	3,79	30,34	0,66	0,04	0,30
	23	100	·	·	0,0	nicht analysiert			1,00	·	·
5	24	90	·	10	0,0	,,	,,		0,90	·	0,10
	25	80	·	20	0,0	,,	,,		0,80	·	0,20
	26	70	·	30	3,2	72,18	·	27,82	0,73	·	0,27
[1]	27	85	·	15	2,25	86,57	·	13,43	0,87	·	0,13
	28	90[2]	10	·	1,4	78,23	9,67	12,10	0,78	0,10	0,12
6	29	80[2]	20	·	1,1	69,15	19,79	11,06	0,68	0,21	0,11
	30	70[2]	30	·	0,6	60,47	29,39	10,14	0,59	0,31	0,10
	31	60[2]	40	·	0,6	51,36	40,69	7,95	0,50	0,43	0,07

[1]) Gesamteinwage betrug 40 g. Hieraus wurden durch Zusatz von 10 bis 40% Ni die Schmelzen Nr. 28—31 hergestellt.

[2]) Gibt Gew.-% der Leg. 85 Cu—, 15 Zn an.

Alle Legierungen, mit Ausnahme derjenigen, bei denen nur ein sehr geringer Gewichtsverlust stattgefunden hatte, wurden analysiert. Der Kupfergehalt wurde durch Elektrolyse, der Nickelgehalt nach der Brunkschen Methode als Nickeldimethylglyoxim und der Zinkgehalt als Sulfid oder als Rest bestimmt. Bei den in Tabelle 1 mit * bezeichneten Schmelzen wurde das Zink als Sulfid bestimmt. Die erhaltenen Analysenresultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Fig. 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen im Zustandsdiagramm wieder. Die nach Gewichtsprozenten eingewogenen Legierungen lagen auf Geraden, die durch den Ni- bzw. Zn-Punkt gingen. Wegen des Zinkverlustes liegen die erschmolzenen Legierungen nicht genau auf diesen Geraden.

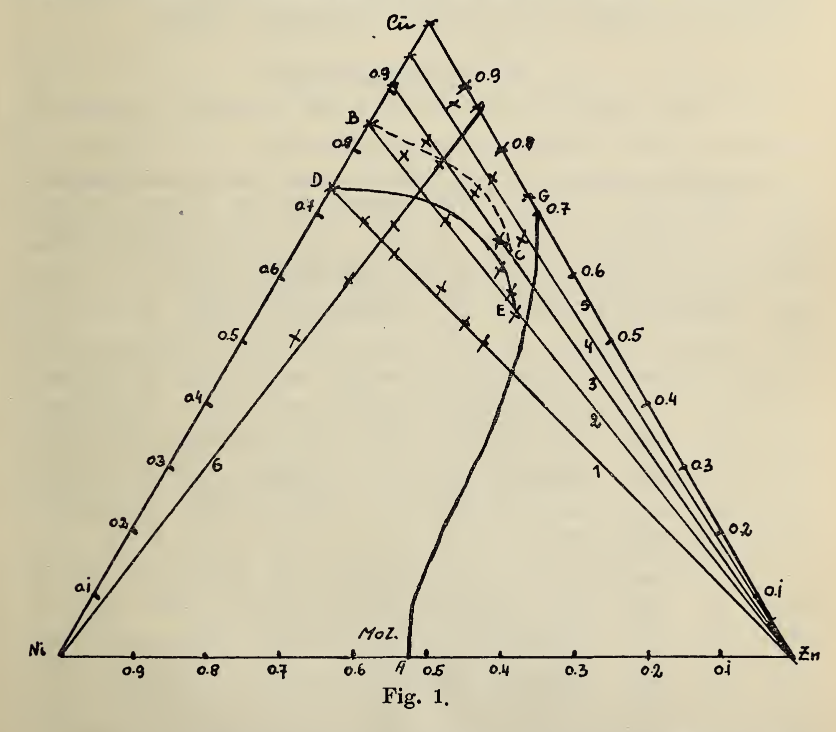


Fig. 1.

Von den zersägten Reguli wurde die eine Hälfte angeschliffen, poliert, mit konzentrierter Salpetersäure geätzt und mikroskopisch untersucht. Hierbei sollte nur festgestellt werden, ob die Zeit des Durchlaufens des Kristallisationsintervalles und die Temperzeit groß genug waren, um homogene Legierungen zu bekommen. Alle Legierungen erwiesen sich als homogen.

Die andere Hälfte der Reguli wurde, nachdem die äußere Oxydhaut durch Feile und Schmirgel entfernt war, zu ungefähr 2 mm starken Drähten ausgewalzt, die dann im Wasserstoffstrom 3 Stunden bei 400° getempert wurden. Obwohl die Schmelzintervalle sehr hoch liegen, zwischen 950 und 1200°[1]), wurde die Tempertemperatur so niedrig gewählt, da ein Vorversuch gezeigt hatte, daß die Legierungen bei längerem Erhitzen auf 450° bereits Zink abgeben.

Die getemperten Drähte wurden zum Teil im Zieheisen zu 0,4 bis 0,2 mm Dicke ausgezogen, zum Teil zu 0,6 mm starken Blechstreifen ausgewalzt. Mit Ausnahme der zinkreicheren Legierungen der Schnitte I—III, Nr. 5, 6, 11, 12, 16 und 17 konnten alle Legierungen mit den zur Verfügung stehenden Mitteln gut bearbeitet, zu Blechen gewalzt und zu Drähten ausgezogen werden.

B. Widerstandsmessungen.

Die Widerstandsmessungen wurden mit Hilfe der gewöhnlichen Wheatstonschen Brückenschaltung ausgeführt. Die Drähte, die im allgemeinen ungefähr 75 cm lang waren, wurden auf Porzellanrohre gewickelt, in deren beiden Enden für die Zuleitungsdrähte Klemmschrauben eingegipst waren. Die aufgespuhlten Drähte wurden in ein weites Reagenzglas gebracht, das zu $^4/_5$ mit wasser- und säurefreiem Paraffinöl als Heizflüssigkeit gefüllt war und in ein zweites, ebenfalls mit Paraffinöl gefülltes Reagenzglas vollständig eintauchte. Bei dieser Anordnung konnten die Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 18° bis 150° vorgenommen werden. Der benutzte Stöpselrheostat wurde mit einem Edelmannschen Präzisionsrheostaten verglichen, und die benutzte Walzenbrücke wurde nach einer von Kohlrausch angegebenen Methode kalibriert.[2])

Der Widerstand eines Drahtes hängt von seiner Härte ab, die durch den Grad seiner Kaltbearbeitung bestimmt wird. Beim Erhitzen nimmt der Widerstand ab, und zwar, wie Credner[3]) gezeigt hat, bis zu einem Minimum, das für Kupfer bei 450° liegt, während es beim Nickel über 700° liegt. Um einem Draht einen bestimmten Widerstand zu geben, hat man denselben bis auf die Temperatur seines minimalen Widerstandes zu erhitzen. Kühlt man dann denselben ab, so ändert sich sein Widerstand in bestimmter Weise und

---

[1]) V. E. Tafel, *Zeitschr. Metallurgie* 5 (1908), Heft 13, S. 382, Fig. 695.

[2]) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 1914, S. 472, II, 1.

[3]) Credner, *Z. physik. Chem.* 82, 463.

bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen immer in derselben Weise, so lange die Temperatur des minimalen Widerstandes nicht überschritten wird. Wird beim Erhitzen die Temperatur des minimalen Widerstandes nicht erreicht, so wird sein Widerstand abhängen von der Temperatur, bis zu der er erhitzt wurde.

Beim Ziehen selbst erwärmen sich die Drähte, besonders die harten, nickelreicheren, Nr. 3, 4, 10, 15, 30 und 31, während die weichen, kupferreicheren sich weniger erwärmen. Bei dieser Erwärmung wird ein Teil der Widerstandserhöhung beim Ziehen beseitigt.

Die Drähte wurden in folgender Weise behandelt:

Zuerst wurde ihr Widerstand bei 20° bestimmt (Tabelle 2, Spalte I). Darauf wurden sie im Luftbad auf 180° erhitzt und nach ihrer Abkühlung wurde wiederum ihr Widerstand bei 20° gemessen (Tabelle 2, Spalte II). Hierauf wurde ihr minimaler Widerstand in

Tabelle 2.

Molgehalt			I	II	III	VI	V	IV	VII	VIII	IX
			$\sigma \times 10^4$								
Ni	Cu	Zn	nach dem Ziehen bei 20°	nach dem Erhitzen auf 180° bei 20°	minimaler Widerstand bei 20°	150°	100°	50°	Temperatur d. Widerstands-minimums in 0° C	Widerstands-abnahme in %	$dw/dt \cdot 10^3$ (50°–100°)
0,74	0,26	·	0,271	0,267	0,265	0,268	0,273	0,276	550	2,2	1,0
0,69	0,24	0,07	0,269	0,266	0,264	0,268	0,273	0,276	550	2,0	1,0
0,66	0,23	0,11	0,268	0,266	0,265	0,268	0,273	0,277	550	1,1	1,0
0,58	0,19	0,23	0,268	0,265	0,264	0,267	0,272	0,275	550	1,4	1,0
0,84	0,16	·	0,184	0,181	0,179	0,181	0,184	0,185	500	2,5	0,6
0,79	0,14	0,07	0,192	0,190	0,188	0,189	0,195	0,195	500	2,0	1,2
0,69	0,13	0,18	0,192	0,190	0,188	0,190	0,195	0,197	500	2,1	1,0
0,61	0,10	0,29	0,194	0,193	0,190	0,191	0,197	0,200	500	1,8	1,2
0,89	0,10	·	0,097	0,097	0,096	0,100	0,104	0,108	500	2,1	0,8
0,81	0,10	0,09	0,095	0,094	0,093	0,094	0,099	0,102	500	2,2	1,0
0,73	0,07	0,20	0,111	0,110	0,109	0,113	0,118	0,123	500	1,9	1,0
0,95	0,05	·	0,047	0,047	0,046	0,047	0,050	0,063	450	1,8	0,6
0,87	0,03	0,10	0,048	0,047	0,047	0,049	0,052	0,065	450	2,2	0,6
0,75	0,04	0,21	0,064	0,064	0,063	0,064	0,067	0,070	450	1,9	0,6
0,66	0,05	0,29	0,084	0,083	0,082	0,084	0,087	0,090	450	2,0	0,6
0,66	0,04	0,30	0,085	0,085	0,083	0,086	0,089	0,093	450	2,1	0,6
1,00	·	·	0,018	0,018	0,017	0,018	0,021	0,024	450	1,9	0,6
0,90	·	0,10	0,036	0,036	0,035	0,037	0,040	0,043	450	2,4	0,6
0,80	·	0,20	0,055	0,055	0,054	0,055	0,057	0,060	450	2,5	0,4
0,73	·	0,27	0,064	0,063	0,063	0,065	0,069	0,073	450	2,2	0,8
0,87	·	0,13	0,043	0,043	0,042	0,043	0,045	0,048	450	1,9	0,4
0,78	0,10	0,12	0,156	0,154	0,153	0,155	0,159	0,164	450	2,1	0,4
0,68	0,21	0,11	0,273	0,270	0,268	0,270	0,274	0,278	500	1,7	0,8
0,59	0,31	0,10	0,376	0,372	0,370	0,373	0,376	0,380	550	1,5	0,6
0,50	0,43	0,07	0,460	0,456	0,453	0,458	0,462	0,467	550	1,5	0,8

folgender Weise hergestellt. Im Luftbad wurde jeder Draht von 50 zu 50° 3 Minuten erhitzt und jedesmal wieder auf 20° abgekühlt und sein Widerstand bestimmt. Diese aufeinanderfolgenden Erhitzungen wurden so lange ausgeführt, bis der Widerstand des bei 20° gemessenen Drahtes zuzunehmen begann. Das Mittel der beiden letzten Bestimmungen ist in Tabelle 2, Spalte III zu finden.

Nachdem das Minimum des Widerstandes in dieser Weise ein wenig überschritten war, wurden die Drähte im Paraffinölbad auf 50°, 100° und 150° zur Bestimmung ihres Widerstandes erwärmt.

Die Fehler meiner Messungen sind folgende. Die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Brückenstücke ist bis auf 0,4% richtig, die Länge des zu messenden Drahtes wurde bis auf 0,13% genau bestimmt und sein Querschnitt konnte bis auf 0,04% genau bestimmt werden. Der Gesamtfehler der Widerstandsbestimmung beträgt also 0,57%.

Bekanntlich hat in einer binären Mischkristallreihe der Widerstand ein ausgesprochenes, flaches Maximum.

Die Widerstandsfläche über dem gleichseitigen Dreieck kann man sich aus den Bögen der binären Mischungen in der Weise entstanden denken, daß man auf ihnen Linien gleiten läßt, die in Ebenen, parallel zu einer Dreiecksseite und senkrecht zur Dreiecksebene verlaufen, und die hierbei im allgemeinen ihre Gestalt ändern. Diese Linien können konvex zur Dreiecksebene gekrümmt sein und in Spezialfällen können sie auch gerade Linien sein.

Im speziellen untersuchten Falle liegen die Verhältnisse wie folgt. Wenn das Verhältnis von Kupfer und Nickel unverändert bleibt, und wenn nur der Zinkgehalt vergrößert wird, so geben die Kurven der Fig. 2 die Abhängigkeit des Widerstandes von dem Zinkgehalt auf den 5 untersuchten Schnitten wieder.

Für die Cu-Zn-Legierungen ist diese Abhängigkeit durch die Kurve 5 dargestellt, deren Nullpunkt um 0,2 Mol Zn zu den anderen verschoben ist.

Ein Zusatz von Zink zu Kupfer erhöht, wie man sieht, den Widerstand nicht sehr erheblich. Dasselbe findet man für den Schnitt 0,95 Mol Cu nach Zink (Fig. 2, Kurve 4), bei dem die ersten Zinkzusätze gar nicht auf den Widerstand wirken, während bei den binären Mischungen diese ersten Zusätze gerade die größte Widerstandserhöhung bewirken.

In den folgenden, nickelreicheren Schnitten, 0,89 Mol Cu nach Zink (Fig. 2, Kurve 3), 0,84 Mol Cu nach Zink (Fig. 2, Kurve 2)

und 0,74 Mol Cu nach Zink (Fig. 2, Kurve 1), tritt diese Unabhängigkeit des Widerstandes vom Zinkgehalt immer deutlicher hervor.

Während die Vergrößerung des Zinkgehaltes bei unverändertem Mischungsverhältnis von Kupfer und Nickel eine sehr geringe Einwirkung auf den Widerstand ausübt, ist der Einfluß der Vermehrung des Nickelgehaltes bei konstant gehaltenem Mischungsverhältnis von Kupfer und Zink ein sehr beträchtlicher.

In binären Mischungen nimmt, wie Kurve 1, Fig. 3 zeigt, deren Nullpunkt um 0,2 Mol Ni zu den anderen verschoben ist, der Widerstand mit steigendem Nickelgehalt viel stärker zu als bei wachsendem Zinkgehalt. In den ternären Mischungen für den Schnitt

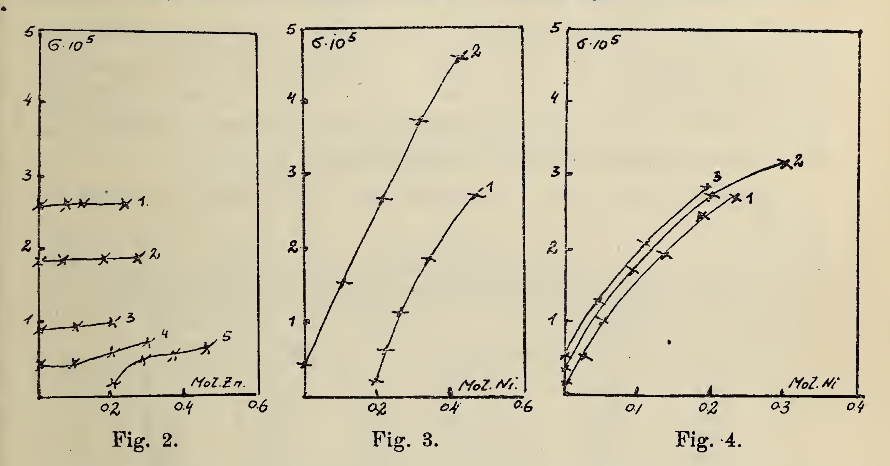


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

0,87 Mol Cu nach Nickel gilt für steigenden Nickelgehalt dasselbe. Für die Legierungen dieses Schnittes verläuft die Widerstandskurve in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt geradliniger als die der Cu-Ni-Legierungen (Fig. 3, Kurve 2).

Betreffs der Schnitte parallel zu einer Dreiecksseite, also für Mischungen mit unveränderlichem Zinkgehalt, bei denen Cu durch Ni ersetzt wird, findet man, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, daß mit wachsendem Zinkgehalt der Widerstand ein wenig ansteigt, und daß die Widerstandskurven für die Legierungen mit unveränderlichem Zinkgehalt von 0,1 Mol (Kurve 2) und mit dem von 0,2 Mol Zn (Kurve 3) fast parallel verlaufen der Widerstandskurve der Cu-Ni-Legierungen (Kurve 1).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Fläche des Widerstandes in dem untersuchten Gebiet in der Weise erhalten wird,

daß man auf der Widerstandskurve, die die Abhängigkeit des Widerstandes in der binären Mischkristallreihe der Kupfer-Nickel-Legierungen vom Nickelgehalt wiedergibt, fast gerade Linien gleiten läßt, deren Neigung zur Dreiecksebene mit wachsendem Nickelgehalt immer mehr und mehr abnimmt, bis sie bei 75% Cu parallel derselben verläuft.

C. Bestimmung der thermoelektrischen Kraft.

Die gleichen Drähte, die zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes verwandt waren, wurden durch eine kleine Messingklemmschraube mit einem gleichstarken Kupferdraht verbunden. Die Verbindungsstelle tauchte in ein Paraffinölbad ein, das bis 150° erhitzt werden konnte, während die beiden Enden des Elementes, mit Zuleitungsdrähten aus Kupfer verbunden, auf der unveränderlichen Temperatur von 0° gehalten wurden. Diese beiden Zuleitungsdrähte führten zu einem Millivoltmeter von Siemens & Halske, das die elektromotorische Kraft $\times 10^4$ abzulesen gestattete.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Molgehalt			T.E.K. $\times 10^{-5}$ gegen Cu bei		
Cu	Ni	Zn	50°	100°	150°
0,74	0,26	·	— 19,0	— 38,0	— 57,0
0,69	0,24	0,07	— 17,0	— 32,5	— 51,5
0,66	0,23	0,11	— 15,5	— 30,0	— 47,5
0,58	0,19	0,23	— 10,0	— 20,1	— 30,5
0,84	0,16	·	— 16,0	— 32,0	— 46,9
0,79	0,14	0,07	— 12,5	— 25,0	— 36,0
0,69	0,13	0,18	— 10,0	— 20,0	— 30,0
0,61	0,10	0,29	— 9,0	— 16,0	— 27,0
0,89	0,11	·	— 13,0	— 24,0	— 36,5
0,81	0,10	0,09	— 10,2	— 18,0	— 37,7
0,73	0,07	0,20	— 7,0	— 13,0	— 21,2
0,95	0,05	·	— 7,0	— 15,5	— 23,5
0,87	0,03	0,10	— 4,0	— 8,0	— 12,0
0,75	0,04	0,21	— 2,0	— 5,5	— 9,0
0,66	0,05	0,29	— 1,3	— 4,2	— 7,0
0,66	0,04	0,30	— 1,0	— 4,0	— 6,1
1,00	·	·	± 0,0	— 0,5	— 1,0
0,90	·	0,10	— 1,0	— 1,0	— 2,0
0,80	·	0,20	— 1,0	— 1,5	— 2,0
0,73	·	0,27	— 1,0	— 2,0	— 3,8
0,87	·	0,13	— 1,0	— 2,0	— 3,0
0,78	0,10	0,12	— 15,0	— 28,0	— 31,0
0,68	0,21	0,11	— 18,0	— 35,0	— 42,0
0,59	0,31	0,10	— 19,0	— 40,4	— 52,0
0,50	0,43	0,07	— 20,0	— 41,0	— 60,0

Die Kurven in Fig. 5 geben die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft für unveränderliche Mischungsverhältnisse von Kupfer und Nickel an. Die Thermokräfte der ternären Legierungen wachsen mit steigendem Zinkgehalt, während durch Zinkzusatz zu

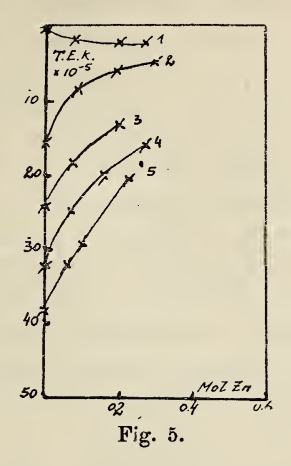


Fig. 5.

Kupfer die Thermokraft ein wenig abnimmt. Mit abnehmendem Nickelgehalt wird der Einfluß des Zinkgehaltes auf die Thermokraft immer kleiner. Die Kurve 5 verläuft beispielsweise viel steiler

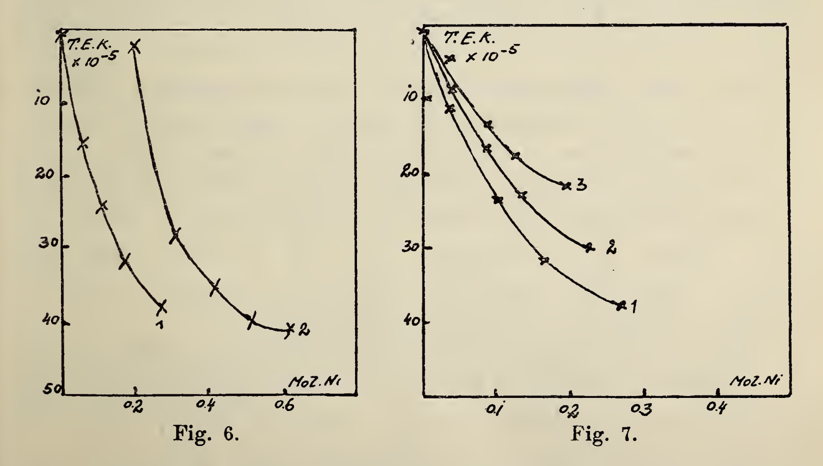


Fig. 6. Fig. 7.

als die Kurve 2. Es muß also eine Legierung mit geringem Nickelgehalt geben, deren Thermokraft vom Zinkgehalt fast unabhängig ist. Das Verhältnis der Molenbrüche von Nickel und Kupfer, bei denen diese stattfindet, wird etwa $^1/_{48}$ sein.

Während die Vergrößerung des Zinkgehaltes bei unverändertem Mischungsverhältnis von Kupfer und Nickel eine Erhöhung der thermoelektrischen Kraft zur Folge hat, bewirkt die Vermehrung des Nickelgehaltes bei konstant gehaltenem Verhältnis von Kupfer und Zink eine beträchtliche Erniedrigung der Thermokraft, was aus Fig. 6, Kurve 2 zu ersehen ist, die für den Schnitt 0,87 Mol Cu nach Nickel gilt, und deren Nullpunkt um 0,2 Mol Ni zu der Kurve 1 verschoben ist, die für die Cu-Ni-Legierungen gilt.

Für Mischungen mit unveränderlichem Zinkgehalt, bei denen Kupfer durch Nickel ersetzt wird, findet man, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist, daß die Kurven der thermoelektrischen Kraft für die Legierungen mit konstantem Zinkgehalt von 0,1 Mol (Kurve 3) und von 0,2 Mol Zn (Kurve 2) ähnlich verlaufen der Kurve der thermoelektrischen Kraft der Cu-Ni-Legierungen, für die Kurve 1 gilt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Fläche der thermoelektrischen Kräfte in dem untersuchten Gebiet ganz analog verläuft wie die des reziproken Widerstandes, des Leitvermögens.

D.

Die elektrochemischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen.

Die Spannungen der 3 Stunden auf 400° im Wasserstoffstrom erhitzten Legierungen wurden am Elektrometer gegen Nickel in einer 0,5 Mol $NiSO_4$ im Liter enthaltenden Lösung und gegen Zink in einer Lösung, die im Liter 0,5 Mol $ZnSO_4$ enthielt, gemessen. Alle Legierungen, deren Zusammensetzung in Tab. 1 angegeben ist, zeigten eine Spannung, die innerhalb ziemlich enger Grenzen um die Kupferspannung schwankten. Eine Abhängigkeit dieser Schwankungen von der Zusammensetzung der Legierungen war nicht zu erkennen.

Während Kupfer gegen Nickel die Spannung von 0,235 Volt zeigte, ergaben die Legierungen Werte, die zwischen 0,241 und 0,201 Volt schwankten, im Mittel also eine Spannung von 0,221 $\pm$ 0,006 Volt zeigten (1 Skalenteil = 0,0134 Volt).

Während Kupfer gegen Zink die Spannung von 0,999 Volt ergab, zeigten die Legierungen Werte, die zwischen 0,961 und 1,005 Volt schwankten, also im Mittel eine Spannung von 0,983 $\pm$ 0,006 Volt ergaben.

Daß alle die untersuchten Legierungen die Kupferspannung zeigten, war ihrer Farbe nach nicht zu erwarten. Die Legierungen, die rechts von der gestrichelten Linie *B C* (Fig. 1) liegen, sind messinggelb gefärbt, bei sehr hohem Kupfergehalt haben sie fast

die Kupferfarbe, während die anderen Legierungen weiß aussahen, und zwar glich die Farbe der in der Nähe der Dreiecksseite Cu-Ni liegenden Legierungen metallischem Nickel, während die zinkreicheren Legierungen Silberfarbe zeigten.

Weder die unedle Spannung des Nickels, das auch im passiven Zustande bekannt ist, noch die ganz unedle Spannung des Zinks, treten hier wegen der deckenden Wirkung des Kupfers nicht auf.

Über das chemische Verhalten der Neusilberlegierungen ist folgendes zu sagen. Die sämtlichen Legierungen der Tabelle 1 fällen langsam Kupfer aus einer $CuSO_4$-Lösung. Nach 24 Stunden waren die Blättchen in dieser Lösung rötlich geworden.

In einer H_2SO_4-Lösung (1 Mol im Liter) wurden sämtliche Legierungen in etwa 24 Stunden rotbraun gefärbt.

In Kalilauge oder Natronlauge (1 Mol pro Liter) wird Kupfer in Gegenwart von Luft schnell schwarz. Dasselbe Verhalten in etwas weniger ausgeprägtem Maße zeigen im allgemeinen die ternären Legierungen. Nur die Legierungen, deren Zusammensetzung innerhalb der Kurve *D E* (Fig. 1) fällt, ändern ihre Farbe nicht. In einer alkalischen H_2O_2-Lösung wurden die weißen Legierungen zuerst gelb, späterhin wurden alle Legierungen matt und bedeckten sich mit einem grauen Überzug, wobei H_2O_2 zersetzt wurde. Nur die Legierungen mit 0,31 und 0,43 Mol Ni blieben unverändert. Hier schützte die Passivität des Nickels die Legierung vor der Einwirkung.

Das chemische Verhalten bestätigt im allgemeinen die Tatsache, daß die ternären Legierungen sämtlich die Kupferspannung zeigen. Durch Einwirkung von H_2SO_4-Lösung bekommen die Legierungen alle die Kupferfarbe, und durch Einwirkung von Kalilauge werden sie schwarz oder dunkel bis auf die beiden oben genannten Legierungen.

Herrn Professor Dr. TAMMANN spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für die vielfache Anregung und Unterstützung, die er mir bei der Abfassung der Arbeit hat zuteil werden lassen.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1921.

Übereinstimmende Zustände der Oberflächenspannung.

Von Richard Lorenz und W. Herz.

Daß die Oberflächenspannung den Regeln der übereinstimmenden Zustände folgen müsse, schloß der eine von uns (Lorenz) aus folgender Betrachtung. Bezeichnet γ die Oberflächenspannung, V das Molvolum, k die Konstante der Oberflächenspannung, T die absolute Temperatur, so lautet die Gleichung der Oberflächenspannung nach Eötvös unter Vernachlässigung des kleinen Temperaturkorrektionsgliedes

$$\gamma V^{2/3} = k(T_k - T). \tag{1}$$

Hieraus läßt sich der Ausdruck bilden

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_e}\left(\frac{V_s}{V_e}\right)^{2/3} = \frac{T_k - T_s}{T_k - T_e}, \tag{2}$$

worin sich der Index s auf den Siedepunkt, e auf den Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt) bezieht. Da nun der Ausdruck V_s/V_e konstant ist[1]), so wäre γ_s/γ_e ebenfalls konstant, wenn der Ausdruck

$$\frac{T_k - T_s}{T_k - T_e} = \text{konst.}$$

wäre. Dies letztere ist nun insoweit der Fall, als die Ausdrücke T_s/T_k und T_e/T_k konstant sind, was ja angenähert der Fall ist.[2]) Es ist dies weitaus am unmittelbarsten, worauf Herr J. J. van Laar[3]) aufmerksam macht, einzusehen, wenn man Gleichung (2) auf die Form bringt

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_e} = \frac{1-(T_s/T_k)}{1-(T_e/T_k)}\left(\frac{V_e}{V_k}\right)^{2/3} \tag{3}$$

Hierbei tritt auch der dieser Konstanz zum Vorteil gereichende Umstand hervor, daß die beiden Quotienten nicht direkt, sondern erst nach Abzug von eins durcheinander dividiert werden. Gleich-

[1]) R. Lorenz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 249.

[2]) R. Lorenz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 245 u. 248.

[3]) In einem Briefe an den einen von uns (Lorenz).

zeitig gestattet dieser Ausdruck die Konstante zu berechnen. Setzt man gemäß den zurzeit besten Mittelwerten[1])

$$\frac{T_s}{T_k} = 0{,}64; \quad \frac{T_e}{T_k} = 0{,}44; \quad \frac{V_e}{V_s} = 0{,}855,$$

so wird

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_e} = 0{,}578.$$

Wir beschlossen die Frage nach den übereinstimmenden Zuständen der Oberflächenspannungen an dem umfangreichen Beobachtungsmaterial zu prüfen, welches F. M. Jaeger[2]) durch seine ausgezeichneten Forschungen auf diesem Gebiete zutage gefördert hat. Hierzu ist folgendes zu bemerken. Jaeger hat seine Versuche bei den verschiedenen Flüssigkeiten nicht bis zu den Siede- bzw. Erstarrungspunkten ausgedehnt, aber seine Angaben erstrecken sich über so weite Gebiete des flüssigen Zustandes, daß man sehr wohl durch Extrapolation nach oben und unten die Oberflächenspannungen bei T_s und T_e zu ermitteln vermag.

Wir beginnen mit den organischen Verbindungen, bei denen die Verhältnisse insofern besonders günstig liegen, als hier die Siede- und Schmelzpunkte fast immer mit großer Genauigkeit bekannt sind. In der folgenden Zusammenstellung sind die Stoffe nach wachsender Atomanzahl in der Molekel geordnet.

Tabelle 1.

	γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$		γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$
Ameisensäure	28,8	38,3	0,75	Pyridin	25,2	44,0	0,57
Methylalkohol	18,7	31,8	0,59	Benzol	20,7	30,9	0,67
Nitromethan	25,3	40,6[3])	0,62	m-Dichlorbenzol . . .	22,2	41,2	0,54
Bromnitromethan . .	25,7	49,6	0,52	p-Dichlorbenzol . . .	19,5	30,1	0,65
Äthylenchlorid . . .	23,6	38,9	0,61	Brombenzol	21,0	43,9	0,48
Äthylidenchlorid . . .	19,4	38,7	0,50	p-Dibrombenzol . . .	19,5	32,5	0,60
Acetylentetrachlorid .	20,5	42,4	0,48	Phenol	21,8	37,0	0,59
Essigsäure	17,7	27,9	0,63	2,4,6-Trichlorphenol .	17,8	36,4	0,49
Monochloressigsäure .	22,4	34,6	0,65	Äthylacetat	17,2	38,0	0,45
Dichloressigsäure . .	19,8	37,1	0,53	Nitrobenzol	21,2	44,4	0,48
Trichloressigsäure . .	17,8	29,3	0,61	m-Fluornitrobenzol .	21,2	40,2	0,53
Äthylalkohol	17,0	34,0	0,50	p-Fluornitrobenzol . .	19,3	38,2	0,50
Thiophen	22,8	37,4[3])	0,61	o-Chlornitrobenzol . .	21,8	41,4	0,53
Epichlorhydrin . . .	24,1	44,9	0,54	m-Chlornitrobenzol . .	20,7	39,5	0,52
Äthylamin	19,9	30,2	0,66	p-Chlornitrobenzol . .	21,3	35,0	0,61
Aceton	19,4	38,7	0,50	o-Bromnitrobenzol . .	20,4	42,4	0,48
Äthylformiat	19,5	38,4	0,51	m-Bromnitrobenzol .	23,0	40,4	0,57

[1]) R. Lorenz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 94 (1916), 245, 248 u. 249.
[2]) F. M. Jaeger, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 101 (1917), 1.
[3]) Unsicher, weil T_e ungenau ist.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$		γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$
p-Bromnitrobenzol . .	23,0	34,2	0,67	Capronitril	14,0	30,3	0,46
1,4-Dichlor-2-nitrobenzol	18,6	38,7	0,48	Cyclohexan	16,4	28,5	0,58
Anilin	24,3	46,1	0,51	p-Xylol	18,1	30,4	0,60
o-Chloranilin	25,3	43,6	0,58	p-Nitroanisol	19,8	41,3	0,48
α-Picolin	21,7	46,4	0,47	Methylbenzoat . . .	19,4	42,8	0,45
Cyanessigs. Äthylester.	17,9	40,6	0,44	Anisaldehyd	19,3	44,9[1]	0,43
Acetylaceton	18,5	35,3	0,52	Nitrosomethylanilin .	32,9	44,6	0,74
Toluol	19,5	48,1	0,40	n-Amylamin	15,2	27,4	0,55
o-Bromtoluol	18,5	39,1	0,47	Phenetol	17,6	38,0	0,46
p-Chlortoluol	20,1	34,9	0,57	Methylsalicylat . . .	19,3	42,8	0,45
o-Nitrophenol	19,4	38,5	0,50	Diäthyloxalat	14,6	39,0	0,37
Salicylaldehyd	24,7	45,5	0,54	Resorcindimethyläther	19,4	48,4	0,40
Lävulinsäure	30,0	39,2	0,76	Veratrol	19,9	39,0	0,51
Methylpropylketon .	16,4	36,6	0,45	Dimethylanilin . . .	19,3	39,9	0,48
Diäthylamin	16,2	24,8	0,65	Pseudocumol	15,8	37,3	0,42
Butylamin	17,0	28,8	0,59	Äthylbenzoat	17,4	40,3	0,43
tert. Butylamin . . .	14,9	24,9	0,60	Dimethyltartrat . . .	23,8	42,9	0,55
m-Dinitrobenzol . . .	24,7	42,7	0,58	Triäthylamin	12,8	33,5	0,38
Anisol	19,7	40,8	0,48	Dipropylamin	13,9	28,6	0,49
o-Kresol	19,7	35,6	0,55	Hexylamin	16,0	28,0	0,57
p-Kresol	18,5	33,5	0,55	Äthylsalicylat	17,6	40,2	0,44
o-Nitrotoluol	18,1	43,8	0,41	Zimtsäuremethylester	18,5	39,6	0,47
p-Nitrotoluol	17,6	35,7	0,49	Diäthylmalonat . . .	13,5	38,4	0,35
Acetophenon	22,5	40,7	0,55	Anethol	16,9	36,6	0,46
Monomethylanilin . .	20,7	46,7	0,44	Heptylamin	13,8	27,5	0,50
o-Toluidin	19,9	43,4	0,46	Thymol	16,6	30,1	0,55
Chinolin	22,7	49,3	0,46	Diisoamyl	10,2	28,8	0,35
				Triisobutylamin . . .	10,6	24,7	0,43

Im ganzen handelt es sich um 89 Verbindungen, die den verschiedensten Stoffklassen angehören, und deren Atomanzahlen in der Molekel zwischen 5 und 40 schwanken. Ein oberflächlicher Blick auf die Quotienten $\gamma_s : \gamma_e$ zeigt ohne weiteres, daß die Zahlen um einen Durchschnittswert herumliegen, und wenn wir in einfachster Weise das arithmetische Mittel aus allen Quotienten bilden, so ergibt sich 0,52, ein Wert, der mit dem oben theoretisch berechneten 0,578 in überraschender Weise übereinstimmt. Um noch ein besseres Bild darüber zu gewinnen, wie groß die Abweichungen der Quotienten von dem Mittelwerte sind oder — anders ausgedrückt — um zu erkennen, wie genau sich die Oberflächenspannungen einer Regel der übereinstimmenden Zustände anpassen, haben wir noch die folgende Zusammenstellung der $\gamma_s : \gamma_e$-Quotienten gebildet.

Zwischen 0,35 und 0,44 liegen 14 Fälle
„ 0,45 „ 0,54 „ 41 „ (a)
„ 0,55 „ 0,64 „ 25 „ (b)
„ 0,65 „ 0,74 „ 7 „
„ 0,75 „ 0,84 „ 2 „

[1]) Unsicher, weil T_e ungenau ist.

Bei rund 75% der Verbindungen drängen sich die Quotienten in engen Grenzen zusammen, und nur verhältnismäßig wenige fallen nach oben und unten heraus.

Rechnen wir aus den beiden zahlreichsten Klassen (a und b) nochmals das Mittel nach der Formel

$$\frac{41 \cdot 0{,}495 + 25 \cdot 0{,}595}{66}$$

aus, so finden wir 0,53, und nehmen wir schließlich in dieser Weise das Mittel aus sämtlichen 5 Abteilen, dann folgt

$$\frac{14 \cdot 0{,}395 + 41 \cdot 0{,}495 + 25 \cdot 0{,}595 + 7 \cdot 0{,}695 + 2 \cdot 0{,}795}{89} = 0{,}53.$$

In welcher Art wir also auch vorgehen, immer ergibt sich derselbe Mittelwert, der mit dem theoretisch berechneten ausgezeichnet zusammenpaßt.

Wir wandten uns nunmehr den anorganischen Verbindungen zu, die Jaeger auf ihre Oberflächenspannung untersucht hat. Bei 21 von diesen macht die Extrapolation für den Schmelz- und Siedepunkt keine Schwierigkeit, weil T_e und T_s bekannt sind. Bei den Salzen nahmen wir die Siedepunktsangaben, die Ruff und Mugdan[1]) vor kurzem bestimmt haben.

Tabelle 2.

	γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$		γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$
Lithiumchlorid . .	86,4	137,8	0,63	Wasser	58,5	75,8	0,77
Natriumchlorid . .	70,0	113,9	0,61	Schwefelkohlenstoff	27,3	48,9	0,56
Natriumbromid . .	63,6	105,8	0,60	Phosphortrichlorid .	21,9	39,7	0,55
Natriumjodid . . .	49,5	87,4	0,57	Phosphortribromid .	26,2	46,9	0,56
Kaliumchlorid . . .	52,5	97,8	0,54	Arsentrichlorid . .	29,2	42,9	0,68
Rubidiumchlorid . .	40,9	97,5	0,42	Arsentribromid . .	33,6	51,8	0,65
Rubidiumbromid .	43,9	91,1	0,48	Antimontrichlorid .	33,8	49,7	0,68
Rubidiumjodid . .	38,0	81,7	0,46	Wismuttrichlorid .	44,6	71,3	0,62
Cäsiumchlorid . . .	31,9	90,3	0,35	Wismuttribromid . .	45,0	66,5	0,68
Cäsiumbromid . . .	46,0	83,5	0,55	Tetrachlorkohlenstoff	20,2	31,2	0,65
Cäsiumjodid	37,6	75,5	0,50				

Das Gesamtmittel dieser 21 Stoffe beträgt 0,58, stimmt also sowohl mit dem anfangs theoretisch berechneten als auch dem Durchschnittswert der organischen Verbindungen überein. Einen genaueren Einblick in die Beziehungen der Quotientenwerte liefert die folgende Zusammenstellung.

[1]) Ruff u. Mugdan, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 147.

Zwischen	0,35	und	0,44	liegen	2 Fälle	
„	0,45	„	0,54	„	4 „	(a)
„	0,55	„	0,64	„	9 „	(b)
„	0,65	„	0,74	„	5 „	(c)
„	0,75	„	0,84	„	1 Fall	

Auch hier drängen sich wieder die Fälle in der Mitte zusammen, und berechnen wir aus den zahlreichsten Abteilungen (a, b, c) einen Durchschnittswert nach der Gleichung

$$\frac{4 \cdot 0{,}495 + 9 \cdot 0{,}595 + 5 \cdot 0{,}695}{18},$$

so finden wir ihn gleich 0,605; auch diese Zahl paßt sehr gut zu unseren anderen Ergebnissen.

Außerdem hat Jaeger noch die Oberflächenspannungen einer ganzen Reihe Salze bestimmt, deren Siedepunkte aber nicht experimentell festgestellt sind. Nun haben wir zwar vor kurzem[1]) an Hand des Jaegerschen Materials nachweisen können, daß die geschmolzenen Salze generell den Regeln der übereinstimmenden Zustände gehorchen, und dieser Nachweis gab uns die Möglichkeit die Siedepunkte der Salze zu berechnen. Dabei ist aber natürlich zu beachten, daß unsere damaligen Rechnungen nur Durchschnittswerte liefern konnten, von denen die wirklichen Siedepunkte recht erheblich abweichen dürfen, ohne daß dadurch die von uns festgestellte Gültigkeit der Regeln der übereinstimmenden Zustände irgendwie berührt wird. Tatsächlich ergaben denn auch die unmittelbar nach der Fertigstellung unserer Arbeit uns bekannt gewordenen Experimentaluntersuchungen von Ruff und Mugdan (a.a.O.), daß bei einer ganzen Zahl von Salzen die Siedepunkte um etwa 200° höher lagen als die von uns errechneten, und daß trotzdem die Richtigkeit unseres theoretischen Befundes erhalten blieb.[2]) Bei der Extrapolation von γ_s spielen aber 100 oder gar 200° eine sehr wesentliche Rolle, so daß man nicht erwarten kann, daß die nach den berechneten Siedepunkten extrapolierten γ_s-Werte mit γ_e zusammen Quotienten ergeben werden, die mit unserem theoretischen Werte und den damit übereinstimmenden Zahlen der Tabellen 1 und 2 zusammenfallen. Immerhin wird man einen deutlichen Zusammenhang auch hier noch finden.

---

[1]) R. Lorenz u. W. Herz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 103.

[2]) Vgl. Lorenz u. Herz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 109 u. 110.

Tabelle 3.

	γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$		γ_s	γ_e	$\gamma_s : \gamma_e$
Lithiumfluorid . . .	185,8	250,7	0,74	Cäsiumnitrat . . .	70,2	93,0	0,75
Natriumfluorid . . .	141,1	202,3	0,70	Thallonitrat	99,3	117,5	0,84
Kaliumfluorid	96,8	142,1	0,68	Lithiumsulfat . . .	189,1	224,4	0,84
Rubidiumfluorid . . .	92,3	132,8	0,70	Natriumsulfat . . .	170,6	196,8	0,87
Cäsiumfluorid	77,7	107,7	0,72	Natriummolybdat* .	177,9	215,5	0,82
Natriummetaborat . .	112,3	201,1	0,56	Natriumwolframat*	173,9	204,5	0,85
Lithiumnitrat* . . .	101,8	117,1	0,87	Kaliumsulfat . . .	104,5	143,8	0,73
Natriumnitrat* . . .	104,6	120,3	0,87	Kaliummolybdat* .	115,2	151,3	0,76
Natriummetaphosphat*	185,2	210,2	0,88	Kaliumwolframat* .	108,3	161,5	0,67
Kaliumnitrat*	91,7	113,6	0,81	Rubidiumsulfat . .	103,7	133,8	0,77
Kaliummetaphosphat*	124,2	162,7	0,76	Cäsiumsulfat . . .	79,0	113,2	0,69
Rubidiumnitrat* . . .	88,9	108,9	0,81	Kaliumbichromat .	123,6	140,6	0,88

Das arithmetische Mittel dieser Quotienten beträgt 0,77, ist also nicht unwesentlich höher als vorher. Aber dieses Ergebnis war auch zu erwarten, denn die von uns berechneten Siedepunkte, welche die Grundlage für die Extrapolation von γ_s bildeten, sind höchstwahrscheinlich zu niedrig. Dafür spricht zunächst die eben erwähnte Tatsache, daß Ruff und Mugdan bei einer Reihe von Salzen höhere Werte fanden als wir berechnet hatten, und dann deutet mit größter Bestimmtheit darauf hin, daß bei den mit * versehenen Salzen Jaeger seine Oberflächenspannungsmessungen bis zu höheren Temperaturen ausgeführt hat, als den von uns berechneten Siedepunkten. Liegen aber die wirklichen Siedepunkte höher, dann müssen die Werte von γ_s — da ja allgemein die Oberflächenspannungen mit wachsender Temperatur sinken — geringer ausfallen, und ebenso nehmen dann die Quotienten $\gamma_s : \gamma_e$ kleinere Werte an. Mit größter Wahrscheinlichkeit sprechen also auch diese letzten Zahlen für die Geltung der übereinstimmenden Zustände bei der Oberflächenspannung.

Die ganz vorzügliche Konstanz, welche die Quotienten $\gamma_s : \gamma_e$ in den Tabellen 1 und 2 zeigen, gibt uns den Mut, umgekehrt aus dieser Übereinstimmung die Siedepunkte der Salze aus Tabelle 3 nochmals zu berechnen. Diese neu berechneten Werte liegen mit Ausnahme des Natriummetaborats höher und zwar zum Teil sehr wesentlich höher als unsere früheren Angaben, dürften aber nach unseren jetzigen Kenntnissen den wirklichen Siedepunkten wohl nahe kommen. Um diese Rechnung durchzuführen, haben wir zunächst aus den bekannten Werten von γ_e nach der Gleichung

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_e} = 0{,}578$$

γ_s ausgewertet und dann nach den Jaegerschen Tabellen den zugehörigen Wert von T_s zu extrapolieren versucht.

Tabelle 4.

	γ_s	T_s		γ_s	T_s
Lithiumfluorid . . .	144,6	1912	Cäsiumnitrat	53,7	1376
Natriumfluorid . . .	116,9	2070	Thallonitrat	67,9	1096
Kaliumfluorid	82,1	1799	Lithiumsulfat	129,7	2513
Rubidiumfluorid . . .	76,8	1770	Natriumsulfat	113,8	3120
Cäsiumfluorid	62,2	1777	Natriummolybdat . .	124,5	2834
Natriummetaborat . .	116,2	1791	Natriumwolframat . .	118,2	2495
Lithiumnitrat	67,7	1433	Kaliumsulfat	83,1	2354
Natriumnitrat	69,5	1364	Kaliummolybdat . .	87,4	2192
Natriummetaphosphat	121,5	2035	Kaliumwolframat . .	93,3	1960
Kaliumnitrat	65,7	1235	Rubidiumsulfat . . .	77,3	2813
Kaliummetaphosphat	94,0	1857	Cäsiumsulfat	65,4	2225
Rubidiumnitrat . . .	62,9	1199	Kaliumbichromat . .	81,3	1587

Die vorstehende Tabelle soll nicht dazu dienen, die Siedepunkte der darin aufgeführten Verbindungen als solche zu enthalten. Wir glaubten jedoch sie trotzdem mitteilen zu sollen, weil die Art ihrer Berechnung einschließlich der offenbar in ihr enthaltenen Unstimmigkeiten theoretisches Interesse beansprucht. Die Regeln der übereinstimmenden Zustände, insbesondere aber ihre Anwendung auf die Oberflächenspannung können, worauf uns auch J. J. van Laar aufmerksam macht, um so weniger zutreffen, je höher die kritischen Temperaturen liegen. Die hohen Siedepunkte der hier aufgeführten Stoffe lassen jedenfalls auf sehr hohe kritische Temperaturen schließen. Da nun, wie oben bereits erwähnt, die Oberflächenspannungen ganz offenbar noch empfindlicher sind für die Gültigkeit dieser Regeln, so bildet diese Tabelle einen Maßstab für diese Empfindlichkeit, und diese steht durchaus im Einklang mit der strengeren Theorie der Regeln der übereinstimmenden Zustände.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.*

Breslau, *Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.*
15. November 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1921.

Studien über die durch verschiedene Herstellungsweise hervorgerufenen Eigenschaftsveränderungen einiger glühbeständiger Metalloxyde mit Hilfe von Röntgenstrahleninterferenz.

Von J. A. Hedvall.

Mit 4 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Bekanntlich sind die Eigenschaften einiger glühbeständiger Metalloxyde sehr abhängig von ihrer Darstellungsweise.[1] Z. B. wechselt Farbe, Kristallbegrenzung, spezifisches Gewicht und Lösungsgeschwindigkeit oft sehr beträchtlich mit Erhitzungsdauer und Temperatur. Besonders deutlich treten diese Verhältnisse beim Fe_2O_3 hervor, wo z. B. die Farbe vom hellsten Orange bis dunkles Schwarzviolett wechselt und der Kristallhabitus zwischen ausgeprägt tafelförmigen Blättchen und sphärolitischen Körnchen. Andere bekannte Beispiele sind Cr_2O_3, Al_2O_3 und MgO. Für MgO schwanken z. B. die Bestimmungen des spezifischen Gewichts von 3,07 zu 3,65, wenn es „nach heftigem Glühen im Porzellanofen kristallinisch geworden ist". Über diese Veränderungen beim Fe_2O_3 und deren Erklärung ist die Literatur wegen der technischen Bedeutung dieses Oxyds besonders reich. Als Erklärung der verschiedenen Eigenschaften hat man in diesen wie auch in anderen Fällen die Annahme von verschiedenen Modifikationen herangezogen. Ganz besonders hat sich die Annahme von zwei Hauptformen der Oxyde — amorphen und kristallinischen — so fest eingebürgert, daß z. B. in Gmelin-Krauts Handbuch immer zwischen Methoden zur Herstellung der einen und der anderen Art unterschieden wird.

Nach einer Mitteilung von Lachaud und Lepierre[2]) würde man sogar, wenigstens in einigen Fällen, eine direkte Beziehung zwischen den kristallographischen Daten eines Oxyds und der Ver-

[1]) Ich sehe natürlich dabei von solchen Veränderungen ab, die durch Dissoziation oder Bildung fester Lösungen veranlaßt sind.

[2]) *C. R.* 115, 115.

bindung, woraus es durch Erhitzen hergestellt wurde, erwarten können. Nur ausnahmsweise enthält aber die Literatur zuverlässige kristallographische Daten von den künstlich hergestellten Oxydpräparaten. Dies ist auch sehr verständlich, weil die Präparate nur selten so grobkristallinisch sind, daß eine kristallographische Bestimmung möglich ist.

Es scheint aber, in Anbetracht der trotz verschiedenem Ausgangsmaterial und ungleichen Erhitzungsbedingungen, doch verhältnismäßig ähnlichen Herstellungsumständen der beschriebenen Präparate, die Annahme einer Mehrzahl von verschiedenen Modifikationen, und speziell amorphen, als sehr unwahrscheinlich. Es ist daher das nächste Ziel der Untersuchung gewesen, diese Verhältnisse für eine Anzahl glühbeständiger Metalloxyde zu prüfen. In Anbetracht der genannten Schwierigkeit das Untersuchungsmaterial grobkristallinisch herzustellen, lag es nahe, die von Debye beschriebene Methode mit Interferenz an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht"[1]) zu verwenden. Diese Verfahrungsweise erfordert sogar fein verteiltes Pulver.

Die Untersuchung wurde durch eine Subvention aus dem Scheelefond von der Königlichen schwedischen Akademie der Wissenschaften ermöglicht. Die experimentellen Arbeiten konnten durch Entgegenkommen von Professor Siegbahn und Dozent Hadding im Physikalischen Universitätslaboratorium in Lund ausgeführt werden, wofür ich diesen Herren meinen verbindlichsten Dank sage. Auch ist es mir eine liebe Pflicht, meiner Frau Carin Hedvall an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu bezeugen für die ununterbrochene, interessierte Hilfe, die mir ihrerseits zuteil geworden ist.

Theorie und Methode.

In aller Kürze möge hier derjenige Teil von der Röntgeninterferenztheorie folgen, der für die vorliegende Untersuchung Interesse hat.

Die Entstehung der Röntgeninterferenzen kann bekanntlich nach W. H. Bragg folgendermaßen erklärt werden. Wenn ein Bündel von parallelem, homogenem Röntgenlicht (R_1, R_2, R_3) unter dem Glanzwinkel φ gegen die um den Abstand d entfernten, parallelen Atomschichten I, II, III einfällt, können, wie aus der Fig. 1

---

[1]) *Göttinger Nachrichten*, = Math. Phys. Kl., **1915**, 27. Februar.

erhellt, zwei naheliegende Strahlen interferieren, wenn der Gangunterschied:

$$B D + C D - A B = n \lambda$$

ist (λ = Wellenlänge des Röntgenlichts und n = eine ganze Zahl).

Nun ist

$$B D + C D - A B = C E - A B = C E - C F = E F$$

und also

$$n \lambda = 2 d \sin \varphi. \quad \text{(I)}$$

Debye und Scherrer[1]) haben 1915 gezeigt, daß diese Betrachtungsweise berechtigt ist auch für den Fall, daß die Substanz

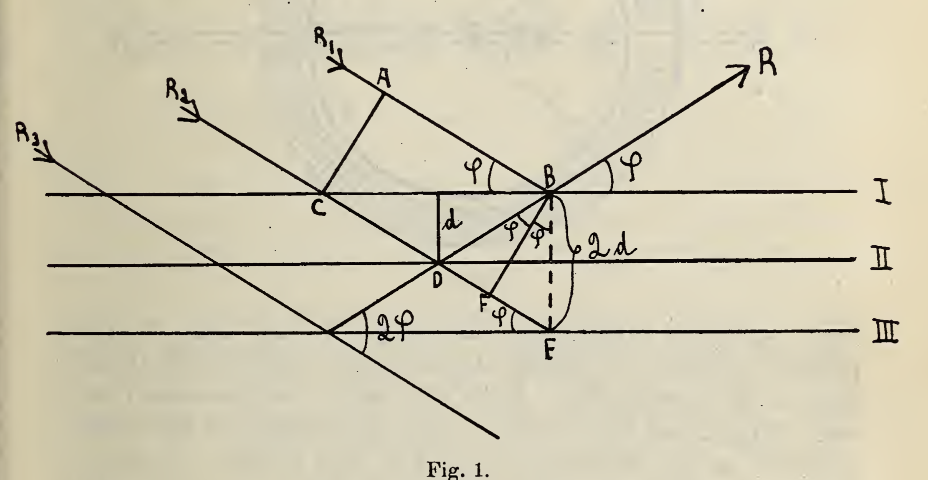


Fig. 1.

in feiner Pulverform vorliegt. Von den dichtbesetzten Atomschichten werden dementsprechend Interferenzstreifen von niedrigen Ordnungsnummern erhalten, die also den Netzebenen mit einfachen Indices entsprechen. Diese Verhältnisse sind natürlich rings um den einfallenden Strahl völlig symmetrisch, und die Interferenzen sind daher übereinander gelagerte Kegeloberflächen mit der gemeinsamen Spitze in dem zu untersuchenden Präparat. Für jeden Konus gilt es, wie aus Fig. 1 und 2 erhellt, daß

$$\emptyset = 4 \varphi,$$

wo $\emptyset$ der Öffnungswinkel und φ der einer bestimmten Netzebene entsprechende Glanzwinkel ist. Dieser kann folgendermaßen bestimmt werden.

---

[1]) l. c.

Das in einem Achatmörser feingeriebene Pulver wird in einen Zylinder von Gelatinepapier (Diam. = 1—2 mm) eingefüllt und leicht zugeklopft. Der mit dem Pulver beschickte Zylinder (*Z*, Fig. 2) wird dann in das Zentrum einer kleinen mit Fenster (*P*) und Messingrohr (*R*) versehenen Bleikamera (*K*) gesetzt. Auf dem abnehmbaren, lichtdicht schließenden Bleideckel wird der Film (*F*) peripherisch befestigt und schließt also nach dem Einsetzen des Deckels dicht an die Kamerawand. Außer dem direkt durchgehenden Lichtstrahl (Figg. 2 und 3, *A*) wird der Film von Strahlen an den Stellen getroffen, die den Schnittlinien von dem Film mit den Interferenzkegelmänteln entsprechen (Fig. 2: *JJ* und Fig. 3: *BB*, *CC*, *DD*, *EE* usw.).

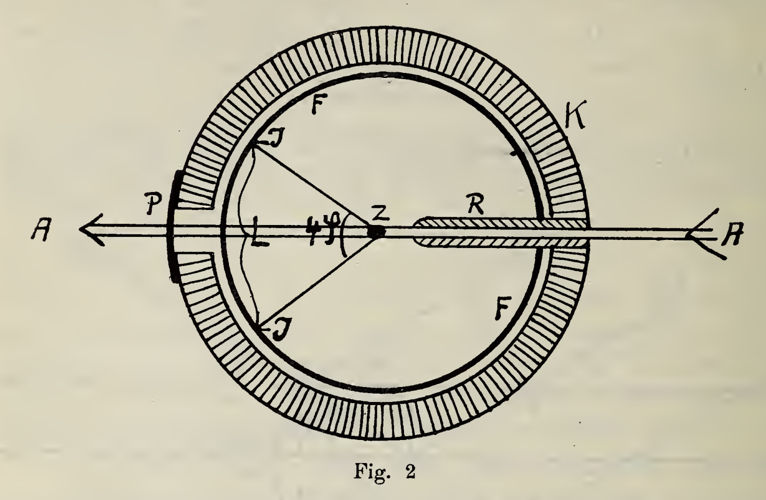


Fig. 2

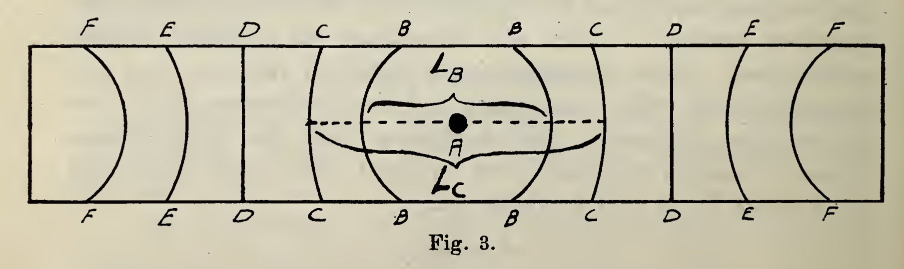


Fig. 3.

Zu beiden Seiten der Linie *DD*, welche die um 90° von dem einfallenden Lichtstrahl gebogene Interferenz darstellt, ist die Krümmung der Streifen eine entgegengesetzte. Nach der Exponierung wird der Film herausgenommen und der gewöhnlichen photographischen Be-

handlung unterworfen. Die Abstände L_B, L_C usw. werden dann gemessen. Da die „Reflexion“ praktisch nur an der Oberfläche des Präparates stattfindet, muß von diesem Wert die Dicke des Zylinders abgezogen werden. Dabei erhält man die korrigierten Interferenzabstände l_B, l_D usw. Aus Fig. 2 geht jetzt hervor, daß

$$\frac{l}{4\varphi} = \frac{\pi D}{360}, \text{ d. h. } \varphi = \frac{90\,l}{\pi D}, \qquad \text{(II)}$$

wo D der Kameradiameter bedeutet. In diesem Ausdruck ist D bekannt und l, wie oben erwähnt, direkt meßbar. Da nun immer eine Strahlung von bekannter Wellenlänge (λ) verwendet wird, stellt sich aus Ekv. (I) und (II) heraus, daß die Atomschichtabstände d und daraus die geometrischen Konstanten des Elementarepipeds berechnet werden können. Die Messung oder sogar Schätzung der Intensitätsverhältnisse der Interferenzstreifen ermöglicht die Hineinplazierung der Atome in denselben.[1]) Ich werde in diesem Zusammenhang, wo das Hauptziel nur eine Vergleichung der verschiedenen „Debyeogramme“ ist, nicht näher darauf eingehen.[2]) Zwei Faktoren sind denn beim Vergleichen von den verschiedenen Platten von Bedeutung: die Lage oder Gruppierung der Interferenzen und die Intensitätswerte der einzelnen Linien. Die Lage ist nur von den geometrischen Konstanten des Elementarepipeds abhängig. Die Intensität beruht auf der Platzverteilung der Atome in dem Elementarepiped und auf der Art der Atome (Atomnummer). Netzebenen mit derselben Besetzungsdichte „reflektieren“ nur dann gleich stark, wenn die Atome identisch sind; je größer der Unterschied der Atomnummer zwischen zwei Atomarten ist, je größer ist der Unterschied des Reflexionsvermögens und umgekehrt. In Kristallen mit mehr als einer Atomart können diese Verhältnisse zufolge Interferenz zwischen ineinander eingelagerten Atomgittern eine große Rolle spielen. Die bekanntesten Beispiele sind die KCl- und NaCl-Gitter, wo zwei analoge Gitter, K und Cl, bzw. Na und Cl, die Kristalle aufbauen.[3]) Es folgt hieraus, daß völlig identische Aufnahmen nur von derselben Modifikation derselben Substanz erhalten werden können und umgekehrt. Im Einklang damit ist — vollkommene Analogie des Gitters voraus-

---

[1]) Vgl. z. B. Bragg, „X-Rays and Chrystal-Structure“. London 1918.

[2]) Die kristallstereochemische Auswertung der noch unbekannten Oxydgitter wird in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

[3]) Vgl. Bragg, l. c. 95.

gesetzt — zu erwarten, daß die Interferenzbilder von CoO mehr mit denen von NiO übereinstimmen sollen als mit MgO, weil die Atomnummern von Co (27) und Ni (28) so wenig verschieden sind.

Die Wahl der Wellenlänge des Röntgenlichts, d. h. die Wahl des Antikathodenmaterials, ist von großer Bedeutung. Es hat sich nämlich gezeigt, daß, wenn die Wellenlänge der aktiven Strahlung der Antikathode (charakteristische K-Strahlung) innerhalb gewisser Grenzen kürzer ist als die K_β-Linie des Präparatmetalls, die K-Strahlung dieses Metalls erregt wird. Der Film wird also kontinuierlich geschwärzt, und die Interferenzstreifen kommen nicht zum Vorschein. Im Anfang habe ich z. B. versucht, die Interferenzbilder von Fe_2O_3-Präparaten mit der K-Strahlung einer Cu-Antikathode zu erhalten. Die Platten wurden wie aus Photo Nr. 1 der Tafel erhellt, stark geschwärzt und nicht auswertbar. Der Grund hierzu ist nach obigem aus den Wellenlängentabellen von Siegbahn[1]) zu ersehen. Die Cu-K-Strahlung (hauptsächlich $K_\alpha = 1{,}549 \cdot 10^{-8}$ cm) ist kurzwelliger als die Fe-K-Strahlung (hauptsächlich $K_\alpha = 1{,}946 \cdot 10^{-8}$ cm und schwächer $K_\beta = 1{,}765 \cdot 10^{-8}$ cm). Wird wiederum die aktive Strahlung viel kurzwelliger als die charakteristische K-Strahlung des Präparatmetalls, so hört die Schwärzung auf. Es ist also gelungen, mit einer Fe-Antikathode sehr gute Aufnahmen zu bekommen, sowohl von der Mg-, Al- und Fe-Oxyden ($Mg_{K_\alpha} = 9{,}915 \cdot 10^{-8}$cm, $Mg_{K_\beta} = 9{,}477 \cdot 10^{-8}$cm; $Al_{K_\alpha} = 8{,}364 \cdot 10^{-8}$cm, $Al_{K_\beta} = 7{,}912 \cdot 10^{-8}$ cm), für welche Metalle $\lambda_K \geqq \lambda_{K_{Fe}}$, als auch von den Oxyden von Co, Ni, Cu, Zn und Sn, wo λ_K der betreffenden Metalle $\leqq \lambda_{K_{Fe}}$. Die Oxyde von Cr ($K_\alpha = 2{,}301 \cdot 10^{-8}$ cm, $K_\beta = 2{,}093 \cdot 10^{-8}$ cm) gaben Platten, wo die Interferenzstreifen von der Schwärzung völlig verwischt waren. Von den Oxyden von Ca ($K_\alpha = 3{,}368 \cdot 10^{-8}$ cm, $K_\beta = 3{,}094 \cdot 10^{-8}$ cm) und Ti ($K_\alpha = 2{,}758 \cdot 10^{-8}$ cm, $K_\beta = 2{,}524 \cdot 10^{-8}$ cm) wurden auch schlechte Aufnahmen erhalten. Mit Cr- oder Mn-Antikathode würde man natürlich gute Interferenzbilder bekommen können, aber diese Stoffe spritzen sehr stark und zerstören das Rohr. Eine Cr_2O_3-Antikathode würde wohl hier das Richtige sein, aber die dadurch beträchtlich verlängerte Exponierungszeit konnte mir nicht zur Verfügung gestellt werden.[2])

---

[1]) *Jahrb. d. Radioakt.* **13** (1916), 323.

[2]) Ich habe diese Verhältnisse ziemlich ausführlich erwähnt, weil dieser, auf Grund einer mündlichen Mitteilung an Professor Siegbahn von Professor Debye vorgenommene selektive Wechsel von Antikathodenmaterial vorher nicht geprüft worden ist. Es muß auch in diesem Zusammenhang eindringlich davor gewarnt werden, Schlüsse auf Amorphität des Materials beim Ausbleiben der Interferenzen zu ziehen.

Bei der Exponierung wurde ein Metallröntgenrohr von Siegbahns Konstruktion (Fig. 4, *A*) mit Aluminiumkathode und abnehmbarer, geerdeter Antikathode benutzt. Rohr und Elektroden sind mit Wasserkühlung versehen. Das Rohr hat drei Fenster in unmittelbarer Nähe von der Antikathode, die mit Aluminiumfolie (0,015 mm) gedichtet werden. Dicht an jedes Fenster kann eine Bleikamera (Fig. 4, *B*) gesetzt werden. Die ganze Zeit arbeitet eine Kapselpumpe (Fig. 4, *C*) als Vorpumpe und eine Molekularpumpe (Fig. 4, *D*) in direktem Anschluß an das Rohr.

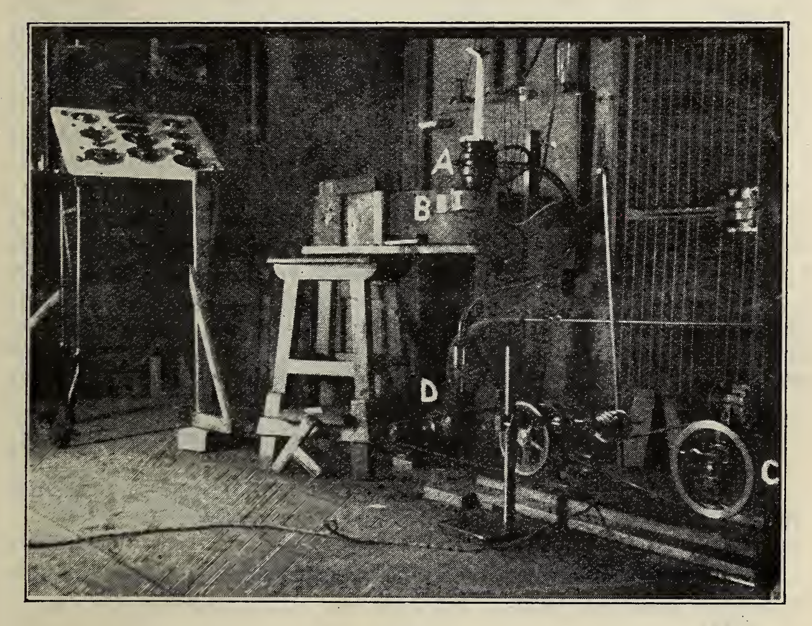


Fig. 4.

Nach der beschriebenen Methode wurden die mit Fe-K-Strahlung erhaltenen Interferenzaufnahmen der folgenden Oxyde untersucht:

27	verschieden	hergestellte	u.	behandelte	Präp.	von	Fe_2O_3:	Taf.	1 u. 1a,	Tab. I
2	„	„	„	„	„	„	Fe_3O_4:	„	2,	„ II
5	„	„	„	„	„	„	Al_2O_3:	„	3,	„ III
2	„	„	„	„	„	„	CoO:	„	4,	„ IV
3	„	„	„	„	„	„	Co_3O_4:	„	5,	„ V
6	„	„	„	„	„	„	NiO:	„	6,	„ VI
7	„	„	„	„	„	„	MgO:	„	7,	„ VII
6	„	„	„	„	„	„	ZnO:	„	8,	„ VIII
11	„	„	„	„	„	„	CuO:	„	9,	„ IX
3	„	„	„	„	„	„	SnO_2:	„	10,	„ X

Die Herstellungsart jedes einzelnen Präparats geht aus folgender Zusammenstellung hervor. Die Farbe des im Achatmörser feinzerriebenen Pulvers ist in Übereinstimmung mit BAUMANNS „Neue Farbentonkarte“ angegeben, z.B.: [410 : 9 O–Or 3]. Wo anderes nicht angegeben ist, stammen die Rohmaterialien von KAHLBAUM.

Fe_2O_3:

Eisenglanz von Elba [410: 9 O–Or 3]; dasselbe erhitzt 1,5 Std. 1000° [31 : 10 R 4]; Roter Glaskopf von Cumberland erhitzt 1 Std. 1000° [298 : 11 R3]; Pyrophor. Fe selbstoxydiert an der Luft [380: Or 2]; dasselbe weiter erhitzt 0,5 Std. 1000° [356 : 8 Ro–Or 1]; Eisenspat von Grönland erhitzt 4 Std. ca. 700° [31 : 10 R 4]; dasselbe weiter erhitzt 2 Std. 1000° [19: 10 Pr 3]; gef. bas. Eisencarbonat erhitzt 4 Std. ca. 700° [385 : 9 Or 3]; Ferriacetat erhitzt 6 Std. ca. 700° [360: 9 Ro–Or 2]; dasselbe weiter erhitzt 2 Std. 1000° [316 : 10 R–Ro 3]; FeC_2O_4 krist. erhitzt 4 Std. ca. 700° [256 : 9 Pr 3]; $FeCl_2$ krist. erhitzt 5 Std. ca. 700° [25 : 10 Pr 4]; $FeCl_3$ krist. erhitzt 4 Std. ca. 600° [31 : 10 R 4]; dasselbe weiter erhitzt 1 Std. 1000° [25 : 10 Rp 4]; $FeAmCl_4$ krist. erhitzt 4 Std. ca. 600° [25 : 10 Rp 4]; $Fe(NO_3)_3$ krist. erhitzt 4 Std. ca. 700° [297 : 9 R 3]; dasselbe weiter erhitzt 1,5 Std. 1000° [444 : 10 O 5]; Markasit von Brüx erhitzt 6 Std. ca. 700° [297 : 9 R 3]; Magnetkies erhitzt 10 Std. ca. 700° [256: 9 Rp 3]; gef. FeS erhitzt 4 Std. ca. 600° [157 : 10 Pv]; $FeSO_4$ krist. erhitzt 9 Std. ca. 700° [312 : 9 R–Ro 2]; $FeAm_2(SO_4)_2$, krist. erhitzt 5 Std. ca. 700° [335 : 9 Ro 2]; dasselbe weiter erhitzt 3 Std. 1000° [145 : 10 V 2]; $Fe_2(SO_4)_3$ krist. erhitzt 5 Std. ca. 700° [360: 9 Ro–Or 2]; dasselbe weiter erhitzt 3 Std. 1000° [141 : 8 V_2]; $FeAm(SO_4)_2$ krist. erhitzt 4 Std. ca. 700° [380: 8 Or 2]; dasselbe weiter erhitzt 2 Std. 1000° [297 : 9 R 3].

Fe_3O_4 (alles schwarz):

Magnetit von Bitzberg; $FeCl_2$ mit Soda geschmolzen und ausgewaschen.

Al_2O_3 (alles weiß):

Korund von Indien; Al_2O_3 erhitzt mit KCl 4 Std. 1000°; gef. $Al(OH)_3$ erhitzt 1,5 Std. 1000°; $Al(NO_3)_3$ krist. erhitzt 3 Std. ca. 700°.

CoO:

CoO erhitzt mit KCl 6 Std. ca. 1100° [43 : 10 Or 6]; Co_3O_4, erhitzt 2 Std. in N_2 ca. 1000° [79 : 10 Cg 9].

Co_3O_4:

$Co(NO_3)_2$ krist. erhitzt 1 Std. 400°, schwarzgrau; gef. $CoCO_3$ erhitzt 1 Std. ca. 700°, schwarz; aus Lösung von $CoCl_2 + KClO_3$ durch Eindampfung und Erhitzung des Rückstandes ca. 600°, schwarz.

NiO:

NiO erhitzt mit KCl 2 Std. ca. 900° [751 : 7 Cg 6]; $Ni(OH)_2$ erhitzt 1 Std. in N_2 ca. 600° [83 : 6 Cgg 8]; dasselbe weiter erhitzt in N_2 2 Std. 1000° [879 : Gcc 5]; $Ni(OH)_2$ erhitzt an der Luft und in gelinder Hitze mit H_2 behandelt (GMELIN-KRAUT), [855 : 5 Gcc 6]; gef. $NiCO_3$ erhitzt 2 Std. in N_2 ca. 700°, schwarzgrau; $NiCl_2$ krist. erhitzt in feuchtem O_2 3 Std. ca. 700° (GMELIN-KRAUT), [824 : 9 Cgg 7].

MgO (alles weiß):

Mg-Pulver erhitzt an der Luft 2 Std. 7–800°; MgO erhitzt mit KCl 2 Std. 1000°; MgO_2 erhitzt 6 Std. ca. 600°; gef. Mg-Carbonat erhitzt 1 Std.

1000^0 (stark geschwunden); Mg-Citrat erhitzt 2 Std. ca. 600^0; Mg-Salicylat erhitzt 2 Std. ca. 600^0; $Mg(NO_3)_2$ krist. erhitzt 1,5 Std. ca. 1000^0.

ZnO (alles weiß):

Zinkit von New Jersey; Zn-Staub erhitzt in O_2 2 Std. ca. 600^0; ZnO_2 erhitzt 2 Std. ca. 600^0; gef. Zn-Carbonat erhitzt 1 Std. ca. 1100^0; Zn-Acetat erhitzt 2 Std. ca. 600^0; Zn-Lactat erhitzt 2 Std. ca. 600^0.

CuO:

CuO (gef.) aus heißer $CuSO_4$-Lösung mit KOH und bei 40^0 getrocknet [56 : 12 Oc 7]; CuO (gef.) mit KOH geschmolzen ca. 800^0 [44 : 12 Or 6]; CuO (gef.) mit K_2CO_3 geschmolzen ca. 900^0 [61 : 10 CO 8]; Cuprit erhitzt 1,5 Std. in O_2 ca. 600^0, schwarzgrau; Cu_2O (gef.) erhitzt 0,5 Std. ca. 600^0 [19 : 10 Pr 3]; Malachit von Ural erhitzt 2 Std. ca. 600^0 [20 : 12 Pr 3]; dasselbe weiter erhitzt 2 Std. 1000^0 [62 : 12 CO 8]; Cu-Acetat erhitzt 3 Std. ca. 600^0, schwarzgrau; Grünspan erhitzt 2 Std. ca. 600^0, schwarz; $Cu(NO_3)_2$ krist. erhitzt 5 Std. ca. 600^0, schwarzgrau; dasselbe weiter erhitzt 1,5 Std. ca. 110^0 [44 : 12 Or 6].

SnO_2:

Kassiterit von Schlackenwald, bräunlichweiß; Zinnsäure erhitzt 1 Std. ca. 600^0 [164 : WCg]; Mussivgold erhitzt in O_2 6 Std. ca. 700^0 [621 : 4 Co 7].

Wie im folgenden näher erwähnt wird, haben die verschiedenen Präparate von demselben Oxyd immer gleiche Interferenzen gegeben. Daher enthält die Tabelle für jede Oxydart nur die Werte eines einzigen Präparats. Die l-Abstände der verschiedenen Platten (Präparate) desselben Oxyds weichen ausnahmsweise um 3—4, gewöhnlich nur um 1—2 Zehntel Millimeter oder weniger voneinander ab. Die zweite Kolumne enthält die Intensitätsbezeichnung der Interferenzen; 5 bedeutet die stärkste, 1 die schwächste Linie. Ein angehängtes *dd* oder *d* gibt an, daß die betreffende Linie mehr oder weniger diffus (ausgebreitet) ist.

Nach Gleichung (II) sind die l-Werte vom Kameradiameter abhängig. Da nun drei verschiedene Kameraapparate verwendet wurden, sind auch die Diameter (D in mm) angegeben. Die meisten Oxyde haben Aufnahmen mit ziemlich großer Linienzahl gegeben. Dies hängt natürlich einerseits mit der Struktur zusammen, anderseits aber auch damit, daß das wirksame Röntgenlicht nicht nur K_α-, sondern auch die schwächere K_β-Strahlung enthält. Die in der Tafel zusammengeführten, für jedes Oxyd charakteristischen Abzüge enthalten meistens eine kleinere Zahl von Linien als die Platten, weil sich viele von den äußerst schwachen Interferenzen auch nicht mit härtestem Papier haben kopieren lassen. Die für die Zylinderdicke korrigierten Linienabstände, die aus den Abzügen zu entnehmen sind, sind wegen Verziehungen des Papiers während der photographischen Behandlung auch nicht völlig dieselben wie die in den Tabellen wiedergegebenen Plattenwerte.

Ausmessungen von den Platten der verschiedenen Oxyde (s. Tafel I und II).

I Fe_2O_3 Präp. 9			II Fe_3O_4 Präp. 176			III Al_2O_3 Präp. 179			IV CoO Präp. 157			V Co_3O_4 Präp. 89		
$D = 50,3.$ $t = 60$ Min. $KV =$ ca. 36 $mA =$ ca. 20			$D = 50,3$ $t = 60$ Min. $KV =$ ca. 35 $mA = 2-10$			$D = 50,0$ $t = 80$ Min. $KV =$ ca. 37. $mA =$ ca. 10			$D = 50,3$ $t = 45$ Min. $KV = 35-40$ $mA = 10-20$			$D = 50,3$ $t = 90$ Min. $KV = 35$ $mA = 18$		
Linien-nummer	Inten-sität	l in mm	Linien-nummer	Inten-sität	l in mm	Linien-nummer	Inten-sität	l in mm	Linien-nummer	Inten-sität	l in mm	Linien-nummer	Inten-sität	l in mm
1	2	27,5	1	2 *dd*	—	1	2 *dd*	—	1	2 *d*	—	1	2 *dd*	—
2	1	—	2	1 *d*	—	2	2	29,2	2	2	36,8	2	1 *d*	—
3	2	33,8	3	2	33,0	3	3 *d*	—	3	1 *d*	—	3	2	34,8
4	5	37,3	4	2	35,2	4	5	40,1	4	5	40,8	4	2	37,0
5	5	40,2	5	5	39,0	5	2	43,0	5	2	42,7	5	5	40,9
6	2 *d*	—	6	2	40,8	6	3	44,8	6	1 *d*	—	6	1 *d*	—
7	3	46,2	7	2	42,8	7	1	—	7	5	47,3	7	2 *d*	—
8	2 *d*	—	8	1 *d*	—	8	5	49,6	8	3	62,2	8	1 *d*	—
9	2 *d*	—	9	4	47,4	9	2 *d*	—	9	1 *d*	—	9	3	49,8
10	5	56,1	10	1 *d*	—	10	2 *d*	—	10	5	69,8	10	1 *d*	—
11	2 *d*	—	11	2	56,8	11	4	60,2	11	3	75,1	11	2	59,6
12	5	61,6	12	3	59,3	12	5	66,2	12	1	—	12	3	62,4
13	2	—	13	5	63,4	13	2 *d*	—	13	3	79,4	13	5	66,8
14	3	65,8	14	1 *d*	—	14	2	70,7	14	5	85,3	14	1 *d*	—
15	5	71,7	15	5	70,1	15	5	77,4	15	1 *d*	—	15	5	74,0
16	5	73,7	16	2 *d*	—	16	5	79,5	16	5	90,6	16	2 *d*	—
17	1 *d*	—	17	1 *d*	—	17	1 *d*	—	17	1 *d*	—	17	2 *d*	—
18	2 *d*	—	18	2	80,6	18	1 *d*	—	18	2 *d*	—	18	2 *d*	—
19	4	84,0	19	3	84,7	19	5	90,9	19	5	114,2	19	3	89,6
20	1 *d*	—	20	1 *d*	—	20	1 *d*	—	20	3	117,4	20	1 *d*	—
21	3	88,6	21	3	91,5	21	4	96,0				21	2 *d*	—
22	2 *d*	—	22	1 *d*	—	22	1 *d*	—				22	1 *d*	—
23	3	95,9	23	1 *d*	—	23	3	101,2				23	1 *d*	—
24	3	99,1	24	3	103,1	24	3	104,7				24	1 *d*	—
25	3	102,2	25	5	107,9	25	4	108,4				25	4	110,2
26	4	107,9	26	1 *d*	—	26	4	112,0				26	3 *d*	—
27	1 *d*	—	27	3 *d*	116,4	27	5	119,6				27	4 *d*	—
28	1 *d*	—	28	3 *dd*	—	28	3 *d*	—						
29	4	117,0				29	5 *d*	ca. 133						

VI NiO Präp. 161		
$D = 49{,}9$ $t = 60$ Min. $KV =$ ca. 40 $mA =$ ca. 10		
Linien-nummer	Inten-sität	l in mm
1	2 *d*	—
2	3	37,4
3	2 *d*	—
4	5	41,5
5	3	43,6
6	1 *d*	—
7	5	48,3
8	3	63,6
9	1 *d*	—
10	5	71,5
11	3	77,1
12	1 *d*	—
13	3	81,3
14	5	87,5
15	1 *d*	—
16	5	93,0
17	1 *d*	—
18	2 *d*	—
19	5	118,1
20	3 *d*	121,8

VII MgO Präp. 57		
$D = 49{,}9$ $t = 60$ Min. $KV =$ ca. 36 $mA =$ ca. 20		
Linien-nummer	Inten-sität	l in mm
1	1 *d*	—
2	2 *d*	—
3	2 *d*	—
4	3	43,1
5	5	48,0
6	2 *d*	—
7	3	62,9
8	2 *d*	—
9	5	70,6
10	1 *d*	—
11	1 *d*	—
12	2 *d*	—
13	4	86,2
14	1 *d*	—
15	5	91,8
16	3 *d*	—
17	2 *d*	—
18	5	116,1
19	4	119,4

VIII ZnO Präp. 107		
$D = 50{,}0$ $t = 55$ Min. $KV =$ ca. 38 $mA = 10-20$		
Linien-nummer	Inten-sität	l in mm
1	3	36,0
2	4	39,1
3	5	41,2
4	2 *d*	—
5	1 *d*	—
6	2 *d*	—
7	4	54,1
8	2 *d*	—
9	1 *d*	—
10	5	64,8
11	2 *d*	—
12	2 *d*	—
13	5	72,4
14	1 *d*	—
15	2 *d*	—
16	5	78,7
17	4	80,4
18	2 *d*	—
19	3	90,6
20	1 *d*	—
21	1 *d*	—
22	1 *d*	—
23	1 *d*	—
24	5	109,6
25	1 *d*	—
26	3	115,2
27	5	120,0
28	1 *d*	—
29	5 *d*	127,3
30	3 *dd*	—
31	4 *dd*	—
32	5 *dd*	—

IX CuO Präp. 49		
$D = 50{,}3$ $t = 80$ Min. $KV =$ ca. 36 $mA = 16$		
Linien-nummer	Inten-sität	l in mm
1	2 *dd*	—
2	1 *d*	—
3	3 *dd*	—
4	5	41,2
5	5	44,8
6	2	48,9
7	1	—
8	1	—
9	4	56,3
10	3	61,7
11	1	—
12	3	67,6
13	5	71,7
14	4	77,3
15	4	79,9
16	2	—
17	3	89,0
18	1 *d*	—
19	1 *d*	—
20	3 *d*	100,3
21	1 *d*	—
22	4 *d*	111,0
23	2 *dd*	—
24	3 *dd*	—
25	3 *dd*	—
26	4 *dd*	—

X SnO_2 Präp. 78		
$D = 50{,}0$ $t = 120$ Min. $KV =$ ca. 40 $mA = 20$		
Linien-nummer	Inten-sität	l in mm
1	2 *d*	—
2	2 *d*	—
3	2 *d*	—
4	4	30,6
5	1 *d*	—
6	3	38,8
7	3	43,8
8	2 *d*	—
9	2 *d*	—
10	5	59,5
11	4	63,1
12	2 *d*	—
13	3	71,7
14	4	75,4
15	4	77,0
16	3	83,3
17	2 *d*	—
18	4	93,4
19	2 *d*	—
20	4	100,4
21	3	105,5
22	4	109,7
23	4	111,5
24	4	115,5
25	2 *d*	—
26	4 *d*	120,9
27	2 *d*	—

Ergebnisse.

Sämtliche Präparate von sämtlichen Oxyden haben Interferenzen gegeben und amorphe Modifikationen kommen also nicht vor.

Da die untersuchten Oxyde zu keiner spezifischen Gruppe gehören, ist es wahrscheinlich, daß wenigstens für die meisten Oxyde die Bezeichnung *amorph* mit *kryptokristallinisch* oder dergl. ersetzt werden soll. Das ist übrigens auch in sehr vielen anderen Fällen berechtigt, da die moderne Kristallforschung gezeigt hat, daß nur wenige Substanzen amorph sind. *[Die noch nassen oder bei Zimmertemperatur getrockneten Hydroxyde von Fe, Al, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Sn, Ti und Bi wurden auch untersucht und sind, da sie auch gute Interferenzbilder gegeben haben, kristallinisch.]*

Es hat sich beim Vergleichen der, zu derselben Oxydart gehörenden Präparatplatten herausgestellt, daß die Interferenzbilder der verschieden hergestellten Präparate innerhalb der Versuchsfehler[1]) durchwegs völlig gleich sind. Für sämtliche untersuchte Oxyde wurden also, trotz verschiedener Herstellungsbedingungen, eine einzige Modifikation erhalten.

In den Fällen, wo die Oxyde im Vergleich mit den entsprechenden Mineralien untersucht wurden, nämlich für Fe_2O_3-Eisenglanz, für Fe_3O_4-Magnetit, für Al_2O_3-Korund, für ZnO-Zinkit und für SnO_2-Kassiterit wurde nachgewiesen, daß Mineral und hergestelltes Oxyd das gleiche Raumgitter besaßen.[2])

Das besonders für Fe_2O_3 sehr wechselnde Herstellungsmaterial beweist, daß keine direkte Beziehung zwischen den kristallographischen Daten des Oxyds und denen des Ausgangsmaterials existiert.

Es ist also festgestellt, daß von den untersuchten Oxyden keine verschiedenen Modifikationen unter den erwähnten Versuchsbedin-

---

[1]) Diese bestehen hauptsächlich darin, daß der Zylinder wegen mangelnder Zentriervorrichtung nicht genau im Zentrum der Kamera plaziert werden konnte.

[2]) Aus der gleichen Interferenzverteilung der Aufnahmen geht hervor, daß 1. die beiden Gitter von Fe_2O_3 und Al_2O_3 analog sind (vgl. Bragg, l. c. und Davey u. Hoffmann, *Phys. Rev.* (2) **15**, 333); 2. Co_3O_4 analog mit Fe_3O_4 aufgebaut ist; 3. CoO ein mit NiO übereinstimmendes Gitter hat, d. h. vom NaCl-Typus ist. (Daß NiO wie NaCl aufgebaut ist, wurde von Davey u. Hoffmann, *Phys. Rev.* (2) **15**, 333 gezeigt.)

Die Vermutung von E. Schiebold (briefliche Mitteilung an Verf.), daß MgO auch wie NaCl aufgebaut ist, konnte bestätigt werden.

gungen erhalten werden. Es ist natürlich nicht völlig ausgeschlossen, daß Umwandlungspunkte während der Erhitzung und Abkühlung passiert werden. Eine merkliche Umwandlung scheint aber wenig wahrscheinlich[1]), da eine langsame oder schnelle Erhitzung und Abkühlung ohne Einfluß ist.

Mehrere Oxyde, die bei 600—700° aus anderen Verbindungen hergestellt wurden, sind nachher kürzere oder längere Zeit bei 1000—1150° erhitzt worden. Dabei wurden mehr oder weniger ausgeprägt die gewöhnlichen dauernden Veränderungen der Oxyde bei solcher Behandlung beobachtet, z. B. Vergrößerung des spez. Gewichtes, Verdunkeln der Farbe und Schwererlöslichkeit in Säuren. Wie schon oben erwähnt, können aber diese Veränderungen, da die Röntgenogramme dieser Präparate im Vergleich mit den von den schwächer erhitzten keinen Unterschied aufweisen, nicht durch strukturelle Deformationen erklärt werden. Dies erklärt die Art der diesbezüglichen Unterschiede zwischen Oxyden verschiedener Herstellungsart.

Die mit zunehmender Erhitzungstemperatur und -zeit wachsenden spez. Gewichte beruhen auf Feuerschwindung, d. h. Ausfüllung von gaserfüllten oder leeren Zwischenräumen. Der höchste Wert soll also der richtigere sein. Die verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit beruht nicht auf einer Veränderung der inneren Struktur, sondern auf der äußeren Begrenzung.

Diese Erscheinungen können beim Eisenoxyd besonders genau verfolgt werden, weil mehrere von den Präparaten genügend grobkörnig sind, um mikroskopisch beobachtet werden zu können. Die Kristalle sind entweder entschieden tafelförmig oder körnig (öfters sphärolithisch) ausgebildet. In sämtlichen untersuchten Fällen erwies sich die schöne helle Orangefarbe mit der tafelförmigen Ausbildungsform zusammenhängend. Die Oberflächenfarbe des körnigen Pulvers ist braun oder braunviolett. Nach obigem muß also der Farbenunterschied durch die ungleichen Lichtabsorptionsverhältnisse in einem drei- und in einem vorwiegend nur zweidimensionalen Pulver erklärt werden. Einen ähnlichen Farbenunterschied habe ich auch zwischen zwei fein zerriebenen, in gleicher Weise verschieden aus-

---

[1]) Ziemlich schnelle solche Umwandlungen in der festen Phase sind allerdings bekannt, z. B. für PbO, und es wird das Ziel einer folgenden Untersuchung werden, solche Prozesse nach derselben Methode bei höheren Temperaturen zu studieren.

gebildeten Präparaten von Rinmans Grün derselben Zusammensetzung (1 CoO · 3 ZnO) nachweisen können. Die dauernde Verdunklung der Farbe, die auch die orangeroten Blättchen beim anhaltenden Erhitzen aufweisen, muß also mit einer Zerstörung von dem tafelförmigen Habitus zusammenhängen. Eine solche parallel mit dem Dunklerwerden des Blättchenpulvers verlaufende „Verkörnerung" konnte auch mikroskopisch nachgewiesen werden.

Lund, *Physikalisches Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1921.

KV = Kilovolt, mA = Milliampere, t = Exponierungszeit.



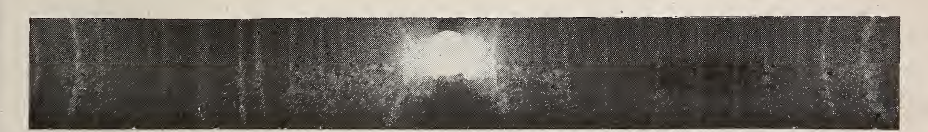
Fe_2O_3 aus FeS, ca. 700°; Cu-Antikathode; $KV = 35-40$, $mA = 10-20$, $t = 50$ Min.
I.



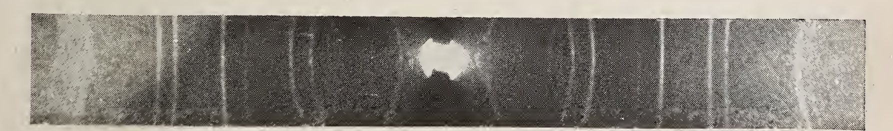
Fe_2O_3 aus FeS, ca. 700°; Fe-Antikathode; $KV = 35-40$, $mA = 10-20$, $t = 50$ Min.
Ia.



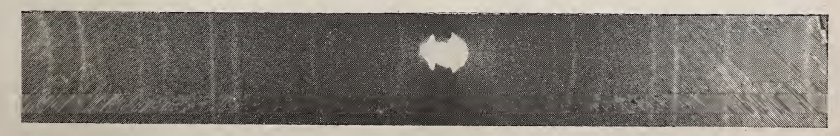
Fe_3O_4, Magnetit; Fe-Antikathode; $KV =$ ca. 35, $mA = 2-10$, $t = 60$ Min.
II.



Al_2O_3, Korund; Fe-Antikathode; $KV = 35-40$, $mA = 10-20$, $t = 80$ Min.
III.



CoO aus KCl-Fluß; Fe-Antikathode; $KV = 35-40$, $mA = 10-20$, $t = 45$ Min.
IV.



Co_3O_4 aus Carbonat ca. 700°; Fe-Antikathode; $KV = 35-40$, $mA = 18$, $t = 90$ Min.
V.

J. Arvid Hedvall.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

KV = Kilovolt, mA = Milliampere, t = Exponierungszeit.



NiO aus KCl-Fluß; Fe-Antikathode; KV = ca. 37, mA = ca. 10, t = 35 Min.
VI.



MgO aus Superoxyd, ca. 600°; Fe-Antikathode; KV = ca. 36, mA = ca. 20, t = 60 Min.
VII.



ZnO aus Lactat, ca. 600°; Fe-Antikathode: KV = ca. 38, mA = 10—20, t = 55 Min.
VIII.



CuO aus Nitrat, ca. 1000°; Fe-Antikathode; KV = ca. 36, mA = ca. 16, t = 80 Min.
IX.



SnO_2, Kassiterit; Fe-Antikathode; KV = 35—40, mA = 5—10, t = 50 Min.
X.

J. Arvid Hedvall.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

Register für die Bände 118—120.

Autorenregister.

Register der Laboratorien.

Sachregister.

A.

B.

D.

E.

F.

G.

H.

I, J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Band 120. (Schlussheft von Band 120.) Heft 4.

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Hannover, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Mülheim a. R., F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, G. Lunge-Zürich, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Breslau, K. Seubert-Hannover, R. F. Weinland-Würzburg, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Mit zwei Tafeln.



Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 10. März 1922.

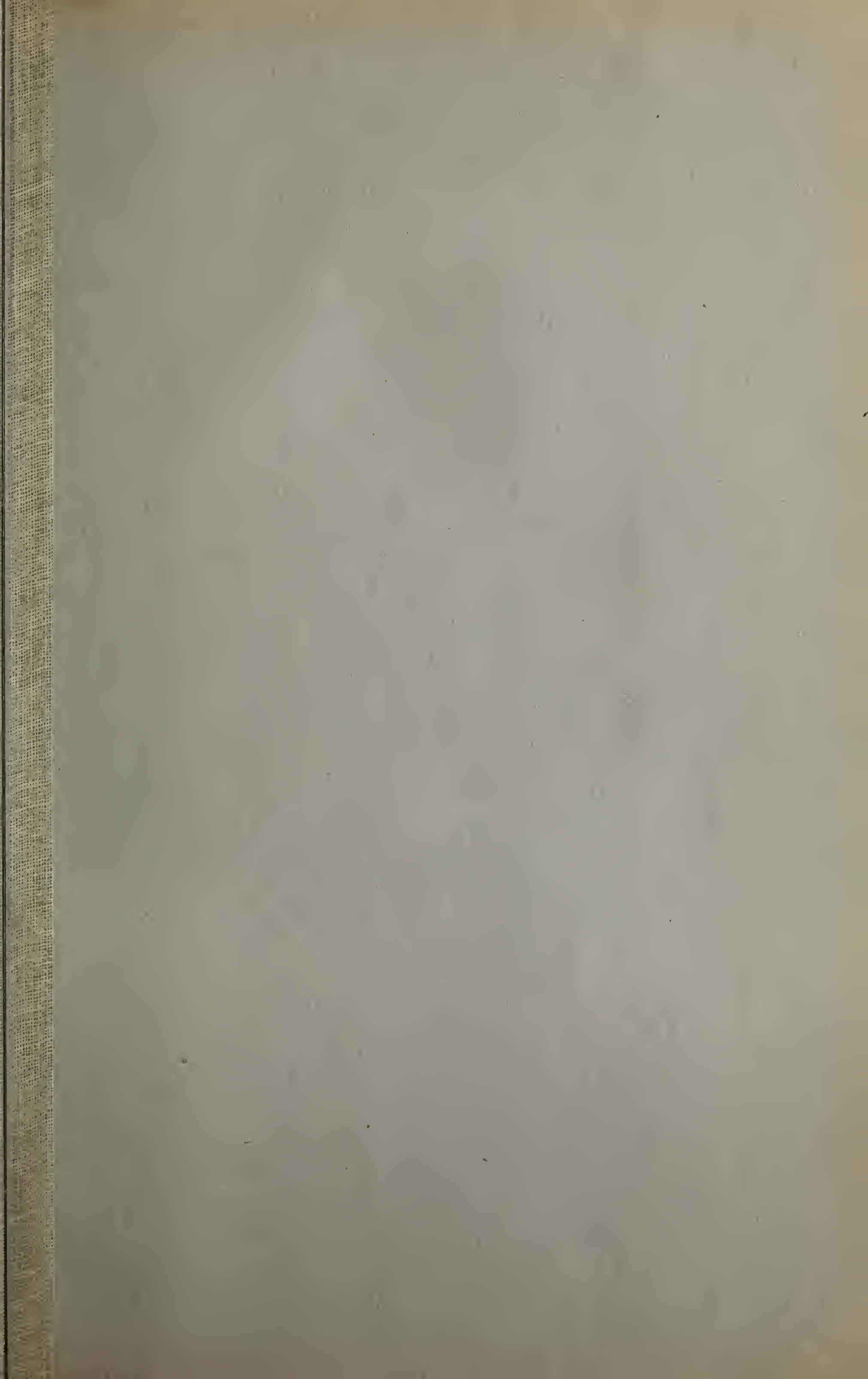
Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien und Frankreich Frs. 45.—; England und Japan £ 1/-/-; Finnland Markkaa 60.—; Holland fl. 10.50; Schweiz Frs. 22.—; Skandinavien Kr. 18.80; U. S. A. $ 4.40.

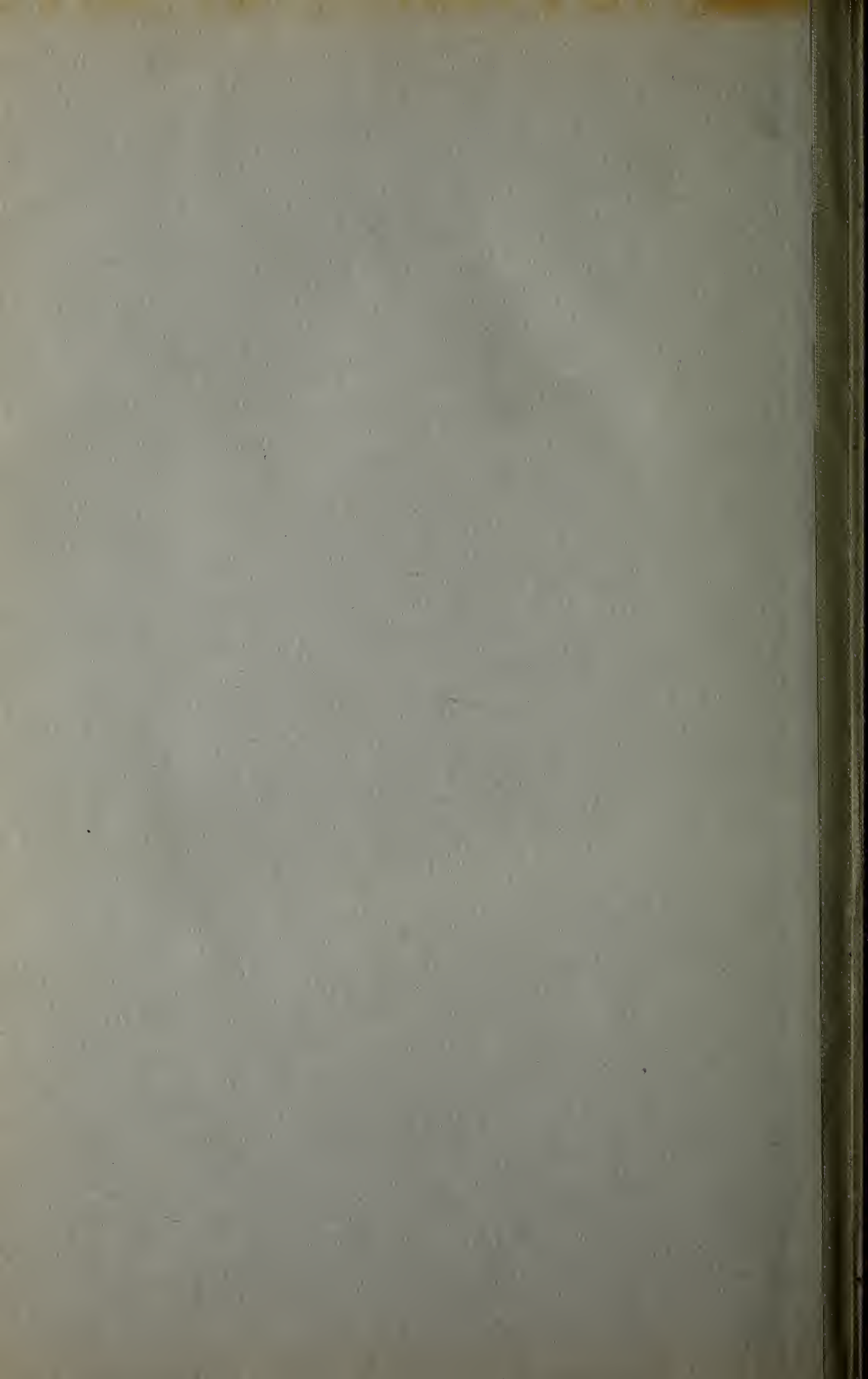
Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 118—120. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

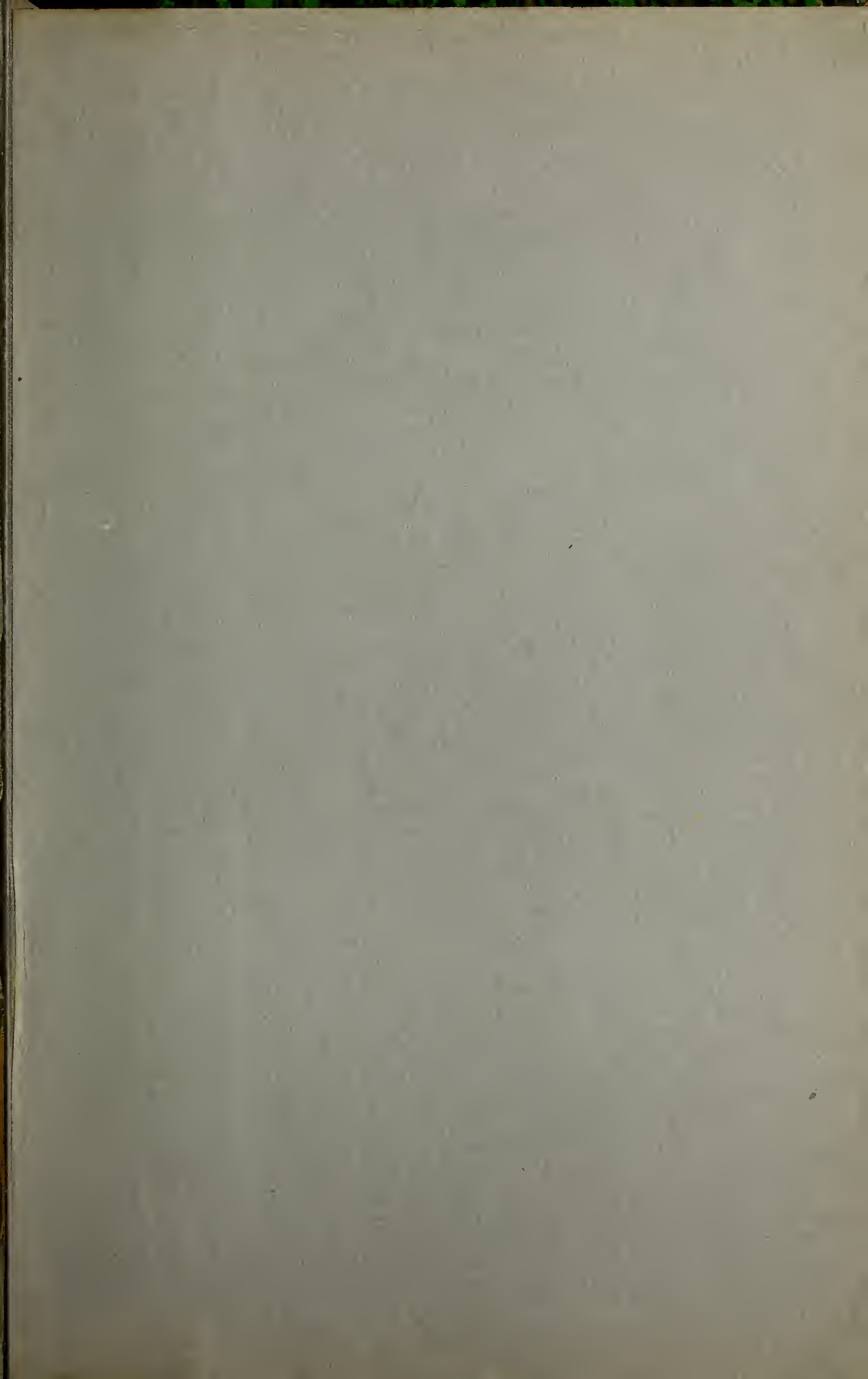
Metzger & Wittig, Leipzig.

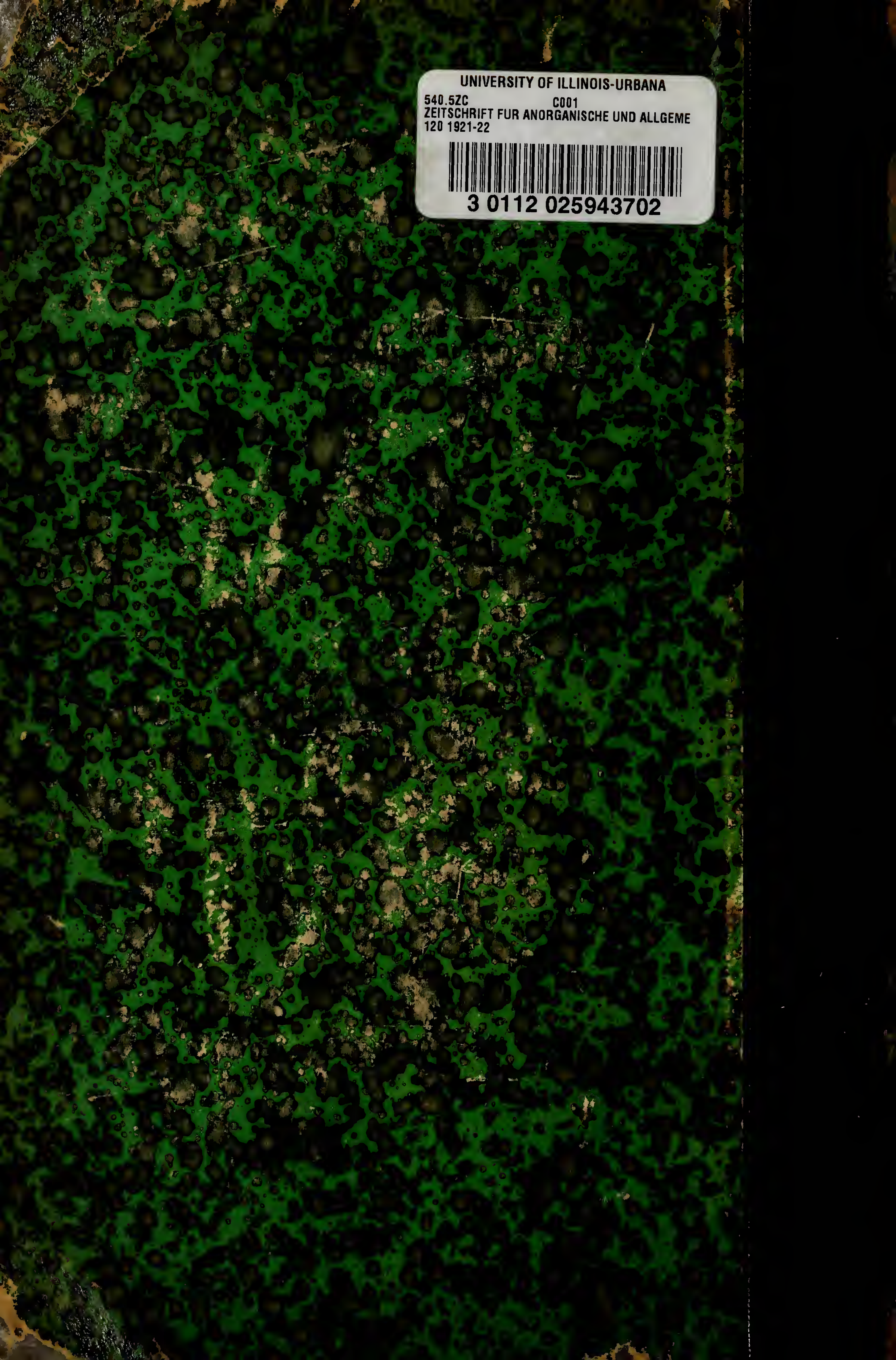











UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
540.5ZC C001
ZEITSCHRIFT FUR ANORGANISCHE UND ALLGEME
120 1921-22
3 0112 025943702